



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:**  
**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**AValiação DO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA PARA CONCENTRAÇÃO DE  
SUCO DE LARANJA E SIMULAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DO ÉTIL BUTIRATO  
ATRAVÉS DA PERVAPORAÇÃO COM PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES**

**Autor:** Wilson Andalécio de Araújo

**Orientadora:** Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

**Co-orientador:** Dr. Mário Eusébio Torres Alvarez

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Campinas – São Paulo**

**Agosto – 2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

Ar15a      Araújo, Wilson Andalécio de  
Avaliação do processo de osmose inversa para concentração de  
suco de laranja e simulação da recuperação do etil butirato através  
da pervaporação com predição de propriedades / Wilson  
Andalécio de Araújo.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Mário Eusébio  
Torres Alvarez

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,  
Faculdade de Engenharia Química.

1. Suco de laranja. 2. Aroma. 3. Acetaldeído. 4. Predição  
(Lógica). 5. Simulação por computador. 6. Osmose. 7.  
Separação de membrana. 8. Pervaporação. I. Maciel, Maria  
Regina Wolf. II. Torres Alvarez, Mário Eusébio. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Química. IV. Título.

Título em Inglês: Evaluation of reverse osmosis process for concentrating  
orange juice and simulation of ethyl butyrate recovery  
through pervaporation with prediction of properties

Palavras-chave em Inglês: Juice, Aroma, Ethyl Butyrate, Acetaldehyde,  
prediction, Simulation, Pervaporation, Reverse  
osmosis, Membrane

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

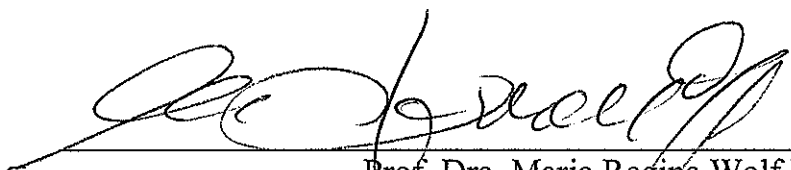
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: José Carlos Rodrigues Silva, Luiz Antônio Viotto, Martin  
Aznar e Edinara Adelaide Boss

Data da defesa: 03/08/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

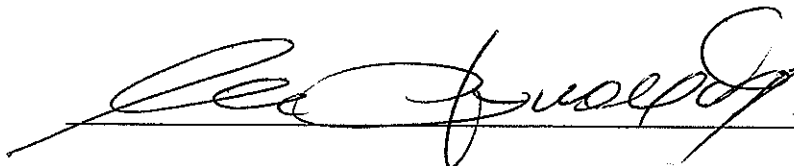
Este exemplar corresponde à versão final da tese de doutorado em engenharia química defendida por *Wilson Andalécio de Araújo* e aprovada pela comissão julgadora em 03 de Agosto de 2007.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel', is written over a horizontal line.

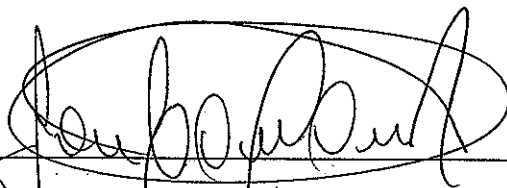
Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora

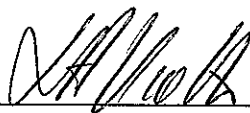
Tese de Doutorado defendida por Wilson Andalécio de Araújo e aprovada em 03 de Agosto de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora  
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



Prof. Dr. José Carlos Rodrigues Silva  
Fundação Universidade Federal do ABC



Prof. Dr. Luiz Antônio Viotto  
Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP



Prof. Dr. Martin Aznar  
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



Dra. Edinara Adelaide Boss  
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus....

Este trabalho é um importante marco em minha formação. O conhecimento adquirido com este projeto colabora para o desenvolvimento de minha carreira profissional nos cenários das pesquisas industrial e acadêmica.

Agradeço as palavras de encorajamento recebidas de alguns colegas de trabalho (Cutrale, Cargill, Citrosuco e Zilor) que estiveram comigo em parte de minha jornada do projeto de doutorado e aos colegas do período de mestrado (IQSC-USP) pelos ensinamentos e direções iniciais no ambiente da pesquisa acadêmica.

Aos amigos, Raul Daré e César Martins, pelo apoio na resolução dos problemas do processo produtivo nos momentos em que estive ausente da Usina Quatá devido aos compromissos na UNICAMP.

A Profa. Dra. Maria Regina, pela orientação, confiança e amizade.

Ao Dr. Mário pelo companheirismo e conhecimento transmitido.

A Dra. Elenise pela amizade e pelas opiniões no decorrer da redação do trabalho.

A meus pais (Jaime e Vaderci) e a minha irmã (Celina) por todo amor e pelo valioso incentivo para conclusão deste projeto.

*“Conheço muitos que não puderam, quando deviam, porque  
não quiseram quando podiam”*

**François Rabelais**

# RESUMO

Os processos de separação com membranas (PSM) têm sido considerados como alternativa a processos clássicos de separação. Esta é uma área de estudo que apresenta uma forte interdisciplinaridade. Há um crescente interesse nestes processos para diversas aplicações como, por exemplo, tratamento de efluentes industriais, desalinização de águas, purificação e concentração de correntes da indústria alimentícia. A separação, em geral, não envolve mudança de fase, o que significa economia no consumo de energia e operações a temperaturas moderadas. Na tecnologia de separação com membranas, os componentes das misturas líquidas ou gasosas são separados ao permearem de forma seletiva através de uma membrana. As membranas podem ser poliméricas ou cerâmicas. A corrente de alimentação é dividida em duas correntes de saída: a que permeou através da membrana (permeado) e a corrente concentrada retida (“retentate”). Estes processos têm sido aplicados no processamento de bebidas, sucos, e aromas. Neste trabalho, dois PSM foram estudados, a Osmose Inversa (OI) e a Pervaporação (PV). Experimentos em escala piloto foram realizados empregando-se o processo de OI (membrana de poliamida) para a concentração de suco de laranja a 20°Brix. Avaliou-se a retenção de compostos de voláteis (acetaldeído, metanol e etanol) monitorando-se as correntes de alimentação e permeado. Os resultados de retenção de aromas obtidos não foram satisfatórios. A membrana apresentou baixas retenções para os voláteis monitorados na temperatura usada para realização dos experimentos. Na segunda etapa do trabalho, o processo de PV foi avaliado para recuperação de um importante éster do suco de laranja, o etil butirato. O software PERVAP, um simulador Fortran essencialmente preditivo, foi empregado no estudo de desempenho do processo para duas membranas, polidimetilsiloxano (PDMS) e polioctilmetilsiloxano (POMS). Realizou-se a predição de propriedades de membranas poliméricas para incremento da capacidade preditiva do simulador. Foram empregados métodos de contribuição de grupos para predição das propriedades dos polímeros. Os dados de viscosidade preditos para o POMS viabilizaram a realização de cálculos para obtenção de parâmetros requeridos para operação do simulador. A abordagem proposta proporcionou maior versatilidade ao simulador.

**Palavras-chave:** Suco, Aroma, Etil Butirato, Acetaldeído, Predição, Simulação, Pervaporação, Osmose Inversa, Membrana.

## ABSTRACT

The membrane separation processes (MSP) have been considered as alternative for conventional separation processes. In this research area a strong interdisciplinarity is observed. There is an increasing of interest for these processes considering many applications (e.g., industrial wastewater treatment, water desalination, purification and concentration of food industry streams). The separation usually does not requires phase change, which means energy savings and moderate temperatures. A membrane separation system separates an inlet stream into two effluent streams known as the permeate and the retentate. The permeate is the portion of the fluid that has passed through the membrane. Whereas the retentate stream contains the constituents that have been rejected by the membrane. The membrane can be polymeric or ceramic. These processes have been applied for processing beverages, juices and aromas. In this work, two of these processes were studied, Reverse Osmosis (RO) and Pervaporation (PV). Pilot scale experiments were accomplished using RO (poliamide membrane) for concentrating single strength orange juice at 20°Brix. The retention of volatile compounds (acetaldehyde, methanol and ethanol) was evaluated by monitoring feed and permeate streams. The retention results obtained were unsatisfactory. The membrane presented low retention for monitored volatiles under studied temperature conditions. In the second stage of this work, the PV process was evaluated for recovering an important ester of orange juice, the ethyl butyrate. The PERVAP software, an essentially predictive Fortran simulator, was used for evaluating process performance considering two membranes, polydimethylsiloxane (PDMS) and polyoctylmethylsiloxane (POMS). It was accomplished the prediction of properties for polymeric membranes targeting the software predictivity improvement. Viscosity data predicted for POMS was crucial for calculating parameters required by simulator. The predictive approach proposed improved the software versatility.

**Keywords:** Juice, Flavor, Ethyl Butyrate, Acetaldehyde, Prediction, Simulation, Pervaporation, Reverse Osmosis, Membrane.



# SUMÁRIO

<b><i>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE</i></b>	<b>1</b>
I.1. INTRODUÇÃO	1
I.2. OBJETIVOS DO TRABALHO	3
I.3. ORGANIZAÇÃO DA TESE	5
<b><i>CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA</i></b>	<b>7</b>
II.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS (PSM)	8
II.1.1. Desenvolvimento Histórico	9
II.1.2. Definição de Membranas	11
II.1.3. Fundamentos dos Processos de Separação com Membranas (PSM)	12
II.1.4. Osmose Inversa (OI)	18
II.1.4.1. Revisão da Literatura (OI)	23
II.1.5. Pervaporação (PV)	29
II.1.5.1. Revisão da Literatura (PV)	34
II.2. SUCO DE LARANJA E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO NA PRODUÇÃO DE AROMAS	42
II.2.1. Suco de Laranja	42
II.2.2. Processos de Separação na Produção de Aromas	44
II.2.2.1. Coeficientes de Atividade dos Aromas de Sucos de Frutas	46
II.3. CONCLUSÃO	47
<b><i>CAPÍTULO III – EXPERIMENTOS COM OSMOSE INVERSA</i></b>	<b>49</b>
III.1. MATERIAIS E MÉTODOS	50
III.1.1. Osmose Inversa (OI)	50
III.1.2. Química Analítica	52
III.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
III.3. CONCLUSÃO	61
<b><i>CAPÍTULO IV-PREDIÇÃO DE PARÂMETROS PARA CÁLCULO DA DIFUSIVIDADE</i></b>	<b>63</b>

IV.1. CONCEITOS TEÓRICOS PARA PREDIÇÃO DA DIFUSIVIDADE	64
IV.1.1. Estimativa do Volume Específico do Solvente	66
IV.1.1.1. Estimativa do Volume Específico do Polímero	66
IV.1.2. Método de Estimativa de Parâmetros do Volume Livre	67
IV.1.2.1. Cálculo de $\hat{V}_1^*$ e $\hat{V}_2^*$	67
IV.1.2.2. Cálculo de $K_{12}/\gamma$ e $K_{22}-T_{g2}$	67
IV.1.2.3. Cálculo do parâmetro de interação solvente/polímero, $\chi$	68
IV.1.2.4. Cálculo do parâmetro $\zeta$	69
IV.1.2.5. Cálculo de $K_{11}/\gamma$ e $K_{21}-T_{g1}$	70
IV.1.2.6. Cálculo de $D_0$	70
IV.2. PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE POLÍMEROS	71
IV.2.1. Predição da Viscosidade de Polímeros	72
IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
IV.3.1. Predição da Viscosidade de Polímeros: POMS; PDMS; PEI e PE	75
IV.3.2. Predição dos Parâmetros do Volume Livre e Coeficiente de Interação Binária	78
IV.3.3. Predição dos Coeficientes de Atividade para Mistura Binária Água-Etil Butirato	81
IV.4. CONCLUSÃO	85
<b><i>CAPÍTULO V – SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO: SOFTWARE PERVAP</i></b>	<b>87</b>
V.1. MODELO MATEMÁTICO PARA PERMEAÇÃO EM PV	88
V.1.1. Transporte na Camada Limite	89
V.1.2. Transporte na Membrana	90
V.1.3. Determinação da Seletividade	92
V.1.4. Determinação da Composição do Permeado	93
V.1.5. Determinação do Coeficiente de Difusão na Membrana	93
V.1.6. Cálculo da Recuperação do Etil Butirato	94
V.1.7. Método e Solução das Equações	95
V.1.7.1. Algoritmo de Cálculo	97
V.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE A PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES EM POLÍMEROS	99

V.3. CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA ETIL BUTIRATO-ÁGUA (EB-ÁGUA)	99
V.4. SIMULAÇÕES DA PERVAPORAÇÃO: EB-H <sub>2</sub> O e ETANOL-H <sub>2</sub> O	104
V.5. SIMULAÇÕES DA PERVAPORAÇÃO PDMS E POMS: EB- H <sub>2</sub> O	107
V.5.1. Pervaporação com Membrana de PDMS: EB- H <sub>2</sub> O	108
V.5.2. Pervaporação com Membrana de POMS: EB-H <sub>2</sub> O	114
V.6. CONCLUSÃO	122
<b><i>CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i></b>	<b>123</b>
VI.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
<b><i>CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i></b>	<b>127</b>

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE**

### **I.1. INTRODUÇÃO**

Os processos de separação com membranas (PSM) podem ser considerados como alternativa aos diversos processos clássicos desde os anos 70. Embora desenvolvimentos e aplicações destes processos sejam considerados recentes, o primeiro registro sobre uma observação com fenômenos ocorridos com membranas data de 1748 quando Nollet realizou experimentos com bexiga animal.

Diversos estudos têm sido realizados em universidades e centros de pesquisa com enfoque no desenvolvimento de novos materiais e aplicações (Drioli, 2007). Na ciência de membranas, a interdisciplinaridade é uma realidade evidente quando se observa o escopo dos diversos estudos na literatura. No cotidiano industrial, observa-se um crescimento do interesse e utilização em diversos campos, entre eles, tratamento de efluentes, tratamento de água, purificação e concentração de correntes da indústria alimentícia (Habert *et al.*, 2003;

Baker, 2004; Willemsen, 2005; Ghidossi *et al.*, 2006; Pereira, *et al.*, 2006 Cassano *et al.*, 2007; Sagehashi *et al.*, 2007; Shao e Huang, 2007). Deste modo, a tecnologia de membranas apresenta-se de forma bastante versátil para concentração, fracionamento e/ou purificação de fluidos, gerando duas correntes que são diferentes em sua composição (permeado e retentado). As membranas se caracterizam, normalmente, por apresentar permeabilidade seletiva a determinados componentes, atuando como resistência à transferência de massa entre duas fases fluidas. A maior parte dos processos que integram o grupo dos PSM é classificada pela faixa de solutos que são capazes de separar. Nos PSM, a separação pode ocorrer de duas formas convectiva e/ou difusional. Estes processos são considerados energeticamente eficientes, devido ao fato de viabilizarem as operações mencionadas, na maioria das vezes, sem necessidade de mudança de fase. Esta característica minimiza a demanda por equipamentos de troca térmica e condensadores, e consequentemente os problemas associados a operação destes equipamentos. Há ainda a flexibilidade proporcionada pela possibilidade de operação de forma híbrida com processos clássicos ou ainda de forma integrada entre as diversas modalidades PSM: Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF), Osmose Inversa (OI), Diálise (DI), Permeação de gases (PG), Pervaporação (PV) e Eletrodiálise (Cassano *et al.*, 2006; Suk e Matsuura, 2006; Araújo e Wolf-Maciel, 2007). A operação a temperaturas moderadas (4 a 50°C) faz com que estes processos sejam atrativos às aplicações em correntes que contenham compostos termolábeis.

Entre os diversos setores industriais que aplicam os PSM em suas linhas de produção estão a indústria de sucos de frutas e a de aromas. Para o processamento de sucos de frutas, a UF e a MF são aplicadas para clarificação, e a OI para concentração. A PV tem sido estudada para recuperação de compostos de aromas, que usualmente apresentam-se em concentrações diluídas, seja nos sucos de frutas ou mesmo em frações aquosas e oleosas de aromas recuperadas durante o processo tradicional de concentração (evaporadores). A aplicação da OI e PV neste setor é motivada principalmente pelos apelos energéticos e de possibilidade de obtenção de produtos com requisitos de qualidade superiores. No caso dos aromas estes processos são aplicados na recuperação e concentração, para o caso dos sucos são usados para concentração em temperaturas moderadas.

A maior limitação da aplicação de OI é a dificuldade de se alcançar altas concentrações devido às altas pressões osmóticas dos sucos. A concentração máxima de suco de maçã obtida com o emprego de OI limita-se à faixa aproximada de 30 a 35°Brix.

Levando-se em consideração que na indústria, usualmente, opera-se em faixas de concentração de 42 a 65°Brix, a OI passa a ser considerada como promissor estágio preliminar de outros processos, como evaporação, já que, em muitos casos, valores superiores a 50% de remoção de água podem ser alcançados. Estas circunstâncias não diminuem o interesse por estudos desta aplicação, basta consultar as bases de dados científicos para constatar a considerável quantidade de trabalhos recentes publicados com este enfoque e também na recuperação de aromas (Girard e Fukumoto, 2000; Pereira *et al.*, 2006; Drioli, 2007).

No Brasil, o setor de suco de laranja ocupa lugar de destaque no agronegócio nacional e internacional. Em 2005, Brasil e Estados Unidos exportaram 89% do suco de laranja do mundo, dos quais 83% foram exportações brasileiras. Dentro deste mercado sempre há busca por novos produtos para nichos específicos e melhor remunerados, especificidades que podem ser atingidas com os PSM. Além disso, há possibilidade do emprego dos PSM para concentração de frações de aromas. O mercado de aromas e fragrâncias cresce cerca de 5% ao ano. Dentre os compostos de aroma considerados chaves para a característica organoléptica deste suco, estão o acetaldeído e o etil butirato.

A modelagem dos PSM apresenta-se de forma atrativa para obtenção de diretrizes para estudos de recuperação de aromas com a PV e outras aplicações com os demais PSM. Simulações podem prover valiosas informações sobre o comportamento de variáveis de processo que servem de referência para gestão de processos industriais e planejamento de ensaios experimentais. Modelos essencialmente preditivos validados são desejáveis, uma vez que proporcionam a minimização da necessidade de realização de experimentos para avaliações de processo.

## **1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO**

O presente trabalho de tese de doutorado tem como objetivos:

- Estudo em escala piloto da retenção de aromas e desempenho de processo de OI para uma membrana polimérica. Monitoramento analítico do processo de concentração de suco de laranja, mantendo-se a alimentação em condições operacionais de temperatura nas faixas típicas da indústria. Realização de análises físico-químicas típicas do controle de qualidade

industrial e cromatografia gasosa para quantificação dos compostos de interesse nas correntes de alimentação e permeado.

- Predição de propriedades requeridas pelo modelo desenvolvido por ALVAREZ (2005) para compostos chaves de aroma. Este modelo foi desenvolvido e validado para aplicação na separação da mistura binária água/etanol, os resultados encorajaram a aplicação a outros sistemas.
- Incremento da competência preditiva do modelo proposto por ALVAREZ (2005), com predição de viscosidade em função da temperatura para membranas poliméricas. Esta contribuição é importante e irá prover maior versatilidade ao modelo proposto, tendo em vista que dados de viscosidade são requisitos no modelo.
- Predição de eventuais parâmetros intermediários não disponíveis na literatura e que sejam requeridos para o sucesso do procedimento de cálculos de predição da viscosidade como, por exemplo, a massa molar crítica e a temperatura de transição vítrea dos polímeros.
- Simulação e avaliação de desempenho do processo de pervaporação para recuperação do etil butirato a partir de mistura binária aquosa com duas membranas diferentes. Comparação dos dados simulados com valores experimentais disponíveis na literatura. Esta é a primeira vez que o modelo de ALVAREZ (2005) é avaliado para soluções diluídas.

A realização de todos estes objetivos contribuiu para o desenvolvimento dos PSM. O entendimento do comportamento da retenção de aromas durante o processo de OI na concentração de suco em temperaturas típicas de produção proporciona um entendimento do potencial da aplicação nas condições industriais estudadas. Os ensaios permitem ainda compreender aspectos relacionados à retenção de aromas e desempenho de remoção de água. Os parâmetros preditos requeridos pelo modelo associados à inserção da possibilidade da predição da viscosidade são importantes para os estudos futuros de outros sistemas com diferentes membranas. Simulações bem sucedidas são catalizadoras para estudos de outros sistemas diluídos.

### **I.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE**

A tese está estruturada conforme descrito a seguir:

No Capítulo II, é apresentada uma abordagem dos conceitos teóricos fundamentais dos PSM e uma revisão da literatura abrangendo as diversas áreas de aplicação destes processos. Um maior enfoque é dado às aplicações relacionadas aos objetivos da tese, ou seja, concentração de sucos de frutas por OI e recuperação de aromas por PV. Apresentam-se ainda aspectos gerais da indústria de suco de laranja e de aromas, e predição de propriedades em polímeros.

O Capítulo III apresenta os ensaios de concentração de suco de laranja pelo processo de OI com o resumo dos dados analíticos e de processo. Resultados de retenção de aromas são reportados.

No Capítulo IV são realizadas todas as predições requeridas pelo modelo da pervaporação (Alvarez 2005). São apresentados os cálculos e as teorias empregadas na predição de propriedades de polímeros proposta nesta tese.

O Capítulo V contém a simulação do processo de pervaporação para duas membranas poliméricas empregando-se os dados preditos no Capítulo IV. A caracterização da mistura binária etil butirato-água empregando-se o simulador comercial Aspen também é apresentada neste capítulo.

No Capítulo VI são apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

No Capítulo VII apresentam-se as referências bibliográficas.



## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

Neste capítulo serão abordados os conceitos teóricos e revisão bibliográfica dos processos de separação com membranas (PSM); será dada maior ênfase aos processos de osmose inversa (OI) e pervaporação (PV) devido à relação com o escopo da tese. Apresenta-se ainda um panorama da indústria de suco de laranja e principais processos empregados no processamento na indústria de aromas. Teorias e estratégias relacionadas à predição de propriedades requeridas para simulações serão tratadas no Capítulo IV.

## **II.1. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS (PSM)**

Em consequência de avanços científicos e tecnológicos, os processos de separação com membranas (PSM) têm-se tornado cada vez mais importantes, com aplicações nas mais diversas atividades econômicas. Estes processos já atingiram um estágio de otimização técnico-econômico que permite, por um lado, uma concorrência favorável com as técnicas clássicas de separação e, por outro lado, a abertura de novos campos de utilização, viabilizando processos que não seriam possíveis pelos métodos tradicionais (Maldonado, 1991; Baker, 2004; Alvarez, 2005; Araújo e Wolf-Maciel, 2007).

A pesquisa e desenvolvimento dos processos de separação com membranas na indústria, frequentemente, difere de forma significativa das atividades realizadas no cenário acadêmico em termos de objetivos a serem atingidos. A pesquisa na indústria é em geral direcionada por considerações econômicas e concentrada no desenvolvimento e otimização de processos e produtos. As universidades estão usualmente mais envolvidas em pesquisa básica independente do enfoque econômico (Strathmann, 1992). Conciliar estas atividades é tarefa importante.

Na União Européia (EU), a busca por conhecimentos referentes a processos com membranas é voltada para as áreas de saúde, meio ambiente, abastecimento de água, e alimentos. Em cada uma das áreas, o estudo de novas membranas é tão importante quanto o desenvolvimento de aplicações, ou seja, os tópicos “desenvolvimento de processos” e “novos materiais” devem ser conduzidos de forma simultânea. Nos Estados Unidos a tecnologia de membranas também aparece nos programas nacionais de estudos de tecnologias avançadas (Howell, 2002). DRIOLI (2007) organizou relatório sobre as atividades de pesquisa com processos de separação com membranas na Europa e Israel, mostrando os principais centros de estudo destes processos e respectivas áreas de concentração, o documento proporciona uma visão sistêmica dos projetos em andamento.

A ciência de membranas é tipicamente interdisciplinar. O vasto espectro de seus potenciais de aplicação e realizações requer profundo conhecimento da ciência de polímeros, físico-química, reologia e dinâmica de fluídos, bioquímica, etc. Embora seja apresentada como interdisciplinar, há ainda oportunidade de melhoria na colaboração entre disciplinas para a efetivação desta abordagem. A maior mudança neste cenário tem sido

potencializada, em parte, pelo crescimento do envolvimento dos físico-químicos, engenheiros químicos e de alimentos. O movimento tem sido motivado pelo potencial dos processos de separação com membranas em contribuir para solução de problemas atuais, crise energética, tratamento de efluentes industriais, e desalinização de água do mar e salobra. Em outros campos, separação e purificação de gases, tratamento de correntes líquidas na indústria alimentícia, e aplicações biotecnológicas (Gaeta, 1992; Drioli, 1993; Short, 1995; Gekas *et al.*, 1998; Strathmann, 2001; Howell, 2002; Vane, 2005; Ghidossi, 2006; Cassano *et al.*, 2007). Para uma melhor compreensão das relevâncias técnicas, comerciais, e do escopo desta tese, os fundamentos dos processos de separação com membranas, bem como a revisão da literatura, serão apresentados nesta seção.

### **II.1.1. Desenvolvimento Histórico**

Estudos dos fenômenos com membranas são realizados desde o século XVIII por filósofos cientistas. Em 1748, Nollet criou a palavra “osmosis” para descrever a permeação de água através de um diafragma. Do século XIX até o início do século XX, membranas não eram tratadas comercialmente ou mesmo empregadas em escala industrial, porém foram utilizadas como ferramentas de laboratório no desenvolvimento de teorias físicas e químicas. Por exemplo, os dados de pressão osmótica de uma solução foram usados por van't Hoff em 1887 para desenvolver sua lei limite, que explica o comportamento de soluções ideais; este trabalho resultou na equação de van't Hoff. Praticamente ao mesmo tempo, o conceito de uma membrana seletiva semipermeável foi usado por Maxwell e outros no desenvolvimento da teoria dos gases (Baker, 2004).

Os primeiros estudiosos experimentaram todos os tipos de diafragmas disponíveis, como, bexigas de porcos, gado ou peixe e tubos feitos com intestino animal. Mais tarde, membranas de nitrocelulose tomaram o lugar destes “materiais” alternativos devido a serem reprodutíveis. BECHHOLD (1907) apresentou uma técnica para o preparo de membranas de nitrocelulose. Outros pesquisadores, particularmente ELFORD (1937), ZSIGMONDY E BACHMANN (1918) e FERRY (1936) melhoraram a técnica e, assim, no início dos anos 30, membranas microporosas foram disponibilizadas comercialmente. Durante os 20 anos seguintes, esta tecnologia de membrana para microfiltração foi expandida para outros polímeros, com destaque para o acetato de celulose. A primeira aplicação significativa com

membranas foi para testes de filtração de água potável no final da Segunda Guerra Mundial. Fontes de água que abasteciam grandes comunidades na Alemanha e outros pontos da Europa foram danificadas, demandando o uso de filtros para testar a segurança da água. Os esforços de pesquisa para o desenvolvimento destes filtros, patrocinados pelo exército americano, foram mais tarde explorados pela empresa Millipore, a primeira e ainda a maior produtora de membranas de microfiltração (Maldonado, 1991; Baker, 2004).

A moderna tecnologia de separação por membranas iniciou-se na década de 60, porém as membranas continuaram a ser empregadas somente em laboratório e em aplicações industriais “pequenas” ou especializadas. Quatro problemas evitavam que a tecnologia fosse difundida com sucesso na época: não era julgada confiável (robusta), o processo era muito lento, tinha baixa seletividade, e apresentava alto custo. As soluções para estes problemas foram desenvolvidas nas três últimas décadas, e agora os processos de separação com membranas fazem parte do cotidiano industrial.

A descoberta que levou à separação com membranas da escala laboratorial para a industrial ocorreu no início dos anos 60, quando Loeb e Sourirajan desenvolveram um processo para produção de membranas de osmose inversa de acetato de celulose, anisotrópicas, e com alta taxa de permeação. O fluxo de permeado na membrana de osmose inversa desenvolvida apresentou-se 10 vezes superior a qualquer membrana disponível na época, o que tornou a osmose inversa um processo potencialmente viável para a dessalinização de água. Atualmente, membranas deste material ainda são utilizadas, sobretudo devido ao seu baixo custo de produção e à sua resistência ao ataque por cloro. Porém, possuem diversas desvantagens, entre as quais se destacam as seguintes: ocorrência de hidrólise do acetato proveniente da ação de ácidos e álcalis; biodegradação; baixa taxa de rejeição de sais; problemas decorrentes da compactação da membrana; baixo fluxo do permeado, o que requer elevadas pressões de operação; e estreita tolerância à faixa de pH de operação aceitável e aos limites de temperatura de operação (Glater, 1998; Habert *et al.*, 2003; Baker, 2004).

Simultaneamente aos desenvolvimentos para aplicações industriais, ocorreu o desenvolvimento para as separações médicas, em especial o estudo dos rins artificiais. O sucesso do primeiro rim artificial foi alcançado nos anos 40 na Holanda (Kolf e Berk, 1944). Foram necessários aproximadamente 20 anos para a aplicação da tecnologia em larga escala.

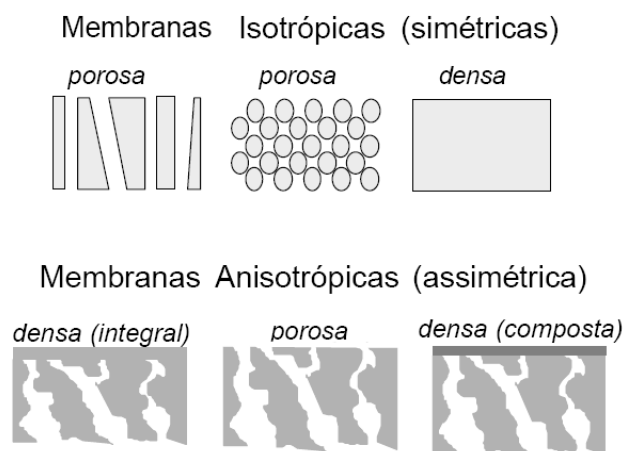
A partir dos anos 70, surgiu uma nova geração de membranas que atualmente domina o mercado, à base de diversos polímeros sintéticos. São comuns as membranas de poliamidas, poliacrilonitrilas, polisulfonas, policarbonatos, poliimidas, entre muitas outras, e há, também, o grupo das membranas fluoradas.

### **II.1.2. Definição de membrana**

Membranas podem ser definidas como barreiras seletivas ao transporte de matéria e energia, entre duas fases; são utilizadas em processos de separação visando o fracionamento dos componentes da mistura, em função de suas diferentes taxas de permeação (Maldonado, 1991; Ulbricht, 2006).

A tecnologia de separação com membranas tem sido baseada principalmente em membranas orgânicas (poliméricas), embora existam pesquisas com materiais inorgânicos (cerâmicas) que apresentam a vantagem de serem inertes e termicamente estáveis, podendo ser usadas a temperaturas superiores a 500°C; em contrapartida, são frágeis e com custos superiores aos materiais poliméricos (Paterson, 1992; Habert *et al.*, 2003).

A primeira classificação a ser considerada para membranas está relacionada à natureza da membrana, isto é, natural ou sintética. Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias (estruturas). De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução a ser separada é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. A Figura II.1 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. A espessura para membranas simétricas (porosas ou densas) apresenta-se em uma faixa aproximada de 10 a 200  $\mu\text{m}$ , sendo que a resistência à transferência de massa é determinada pela espessura total da membrana. Uma diminuição na espessura da membrana resulta em incremento de taxa de permeação. As membranas



**Figura II.1.** Seção transversal típica de membranas comerciais (Habert *et al.*, 2003)

assimétricas consistem em membranas com uma camada externa densa com espessuras na faixa de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ , a camada externa é suportada por uma subcamada com espessura na faixa aproximada de 50 a 150  $\mu\text{m}$ . Quando ambas as regiões são constituídas por um único material, a membrana é do tipo assimétrica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região, a membrana será do tipo assimétrica composta (Mulder, 1996).

### II.1.3. Fundamentos dos Processos de Separação com Membranas (PSM)

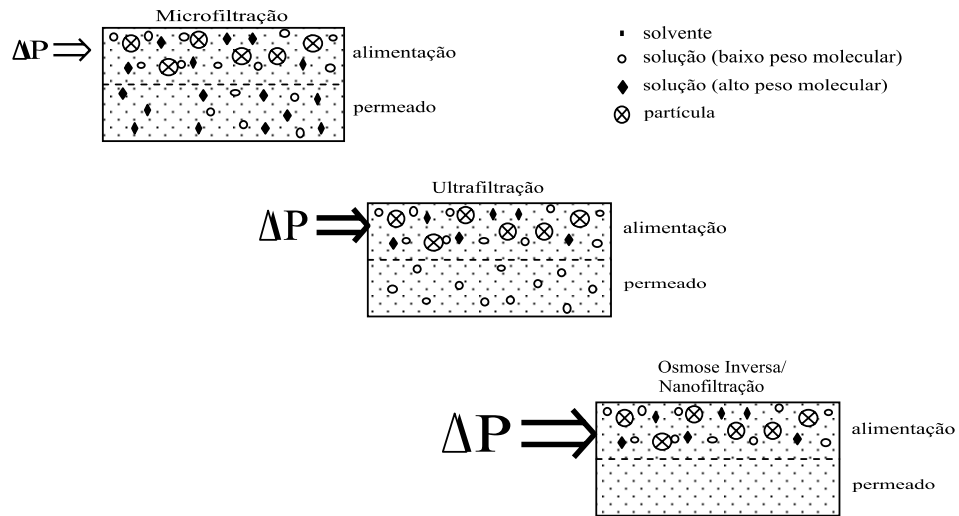
Nos processos de separação com membranas podem ser utilizados dois métodos de filtração. No primeiro, a filtração é efetuada pela passagem de uma solução de alimentação em direção perpendicular ao meio filtrante. Neste caso, toda a solução atravessa a membrana criando uma única corrente de saída. No segundo, denominado filtração tangencial, a corrente de alimentação, pressurizada, flui paralelamente à superfície da membrana. Uma parte desta corrente atravessa a membrana, deixando para trás as partículas rejeitadas que se juntam à parcela remanescente da corrente de alimentação. Como existe um fluxo contínuo paralelo à superfície da membrana, o acúmulo de soluto rejeitado é minimizado (Maldonado, 1991; Mulder, 1996).

A corrente de entrada ou alimentação é dividida em duas correntes de saída: a que passou através da membrana (permeado) e a corrente concentrada remanescente (concentrado; “retentate”; retido) (Maldonado, 1991; Wagner, 2001; Baker, 2004).

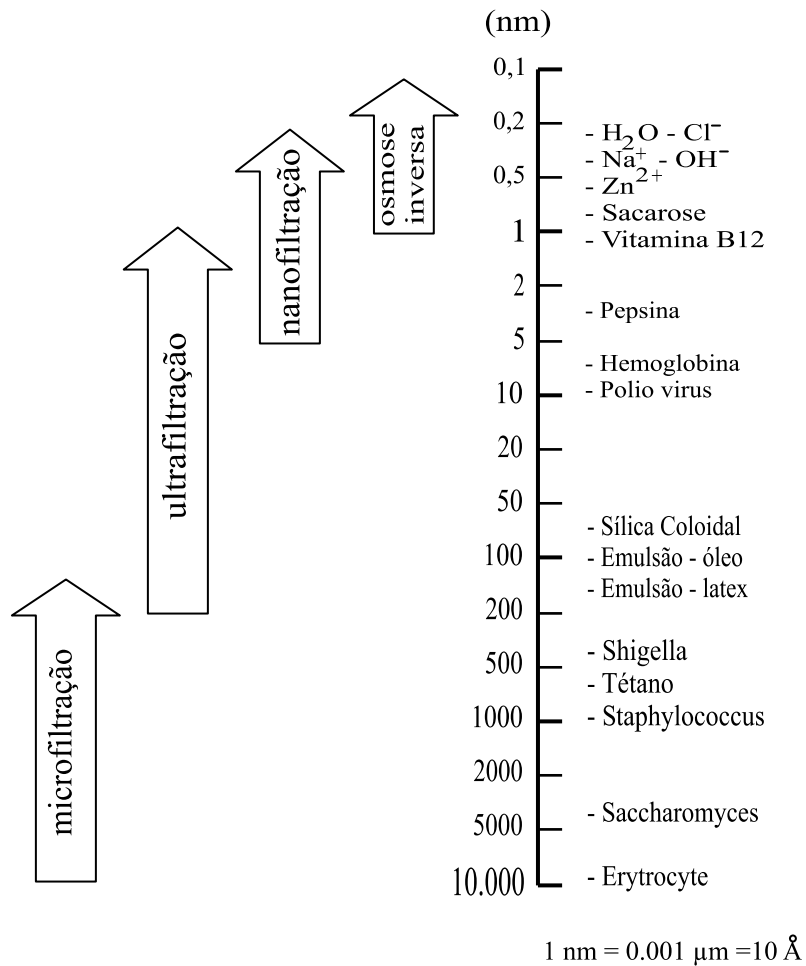
Para que ocorra o transporte através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz. Os processos comerciais utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos são, em geral, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas, em termos de gradiente de pressão e de concentração. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão (Habert et. al., 2003; Maldonado, 1991).

Em processos que utilizam membranas porosas, a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D). Além disso, as espécies presentes devem ser, preferencialmente, inertes em relação ao material que constitui a membrana. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ser tanto convectivo como difusivo. No caso da ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Neste caso, as espécies se difundem, no meio em que se encontram, através dos poros da membrana (Habert *et al.*, 2003). Na Figura II.2 apresenta-se um esquema ilustrativo para os processos MF, UF, Nanofiltração e Osmose Inversa.

No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérico (etapa de natureza cinética), como é o caso da osmose inversa (OI), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG). O fluxo permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros próximos à superfície que se encontra em contato com a solução a ser processada (Habert et. al., 2003; Zhang e Drioli, 1995; Baker, 2004). Na Figura II.3 apresenta-se a faixa de aplicação para os processos MF, UF, NF, e OI. Na Tabela II.1 apresenta-se de forma sucinta os PSM e seus respectivos modos de transporte.



**Figura II.2.** Esquema ilustrativo para os processos MF, UF, OI, e NF (Mulder, 1996)



**Figura II.3.** Faixas de aplicação para MF, UF, NF, e OI (Mulder, 1996).



**Tabela II.1.** PSM: Força Motriz e Transporte (Mulder, 1996; Baker, 2004)

Processo	Força Motriz	Mecanismo de Transporte
Microfiltração	$\Delta p$	convecção
Ultrafiltração	$\Delta p$	convecção
Nanofiltração	$\Delta p$	convecção
Osmose Inversa	$\Delta C (\Delta \mu_i)$	difusão
Diálise	$\Delta C (\Delta a)$	difusão
Permeação de Gases	$\Delta p (\Delta f_i)$	difusão
Pervaporação	$\Delta p_i (\Delta f_i)$	difusão
Eletrodíálise	$\Delta \phi$	migração

*p: pressão hidrostática,  $\mu$ : potencial químico, C: concentração, a: atividade,  
 $p_i$ : pressão parcial,  $f_i$ : fugacidade,  $\phi$ : potencial elétrico*

Os processos de MF, UF, NF e OI podem ser entendidos como uma extensão dos processos de filtração clássica que utilizam, nesta seqüência, meios filtrantes (membranas) cada vez mais fechados, ou seja, com poros cada vez menores. No caso da OI, admite-se a não existência de poros na superfície da membrana. Membranas mais “fechadas” oferecem uma maior resistência à transferência de massa. Assim, para que seja possível obter fluxos permeados economicamente viáveis, é necessário aumentar a pressão de operação, quando se vai da MF para a OI (Maldonado, 1991; Wagner, 2001; Habert et. al., 2003).

Estes processos podem ser apresentados em diferentes módulos de filtração em escala industrial: (a) Tubular; (b) Quadro e Placas (“plate-and-frame”); (c) Espiral (“spiral-wound”); (d) Fibras Ocas (“hollow-fiber”) (Maldonado, 1991; Ali et. al., 1999; Wagner, 2001; Habert et. al., 2003; Mulder, 1996).

O módulo tubular consiste de um conjunto de feixes paralelos de tubos (Diâmetro 5-15 mm), de paredes rígidas, porosas ou perfuradas, revestidas internamente pela membrana. Uma vantagem associada a este módulo é a tolerância a sólidos suspensos. Como desvantagens citam-se: necessidade de grande espaço físico para instalação; volume

interno do sistema faz com que a etapa de limpeza seja onerosa em termos de consumo de produtos químicos; alto consumo de energia (Maldonado, 1991; Ali et. al, 1999; Wagner, 2001; Habert et. al., 2003).

O módulo quadro e placas têm diversas aplicações na indústria. Tecnicamente, apresenta capacidade de processamento maior que o anterior e facilidade de limpeza mecânica, este módulo é bastante utilizado em Ultrafiltração (Maldonado, 1991; Ali et. al, 1999; Wagner, 2001; Habert et. al., 2003).

O módulo espiral, também empregado nesta tese, é apresentado na Figura II.4. Ele é constituído por um envoltório de membrana em torno de um espaçador (“Feed Spacer”). Este conjunto é ligado a um tubo perfurado, localizado em uma das extremidades do envoltório da membrana. Toda a estrutura é enrolada em torno do tubo, sendo o conjunto inserido em um vaso de pressão cilíndrico. O conjunto é selado com resina epóxi. A solução escoa sobre a membrana, enquanto o permeado flui para um sistema coletor por intermédio do tubo interno. Uma planta de OI é apresentada na Figura II.5.

O módulo de fibras ocas e capilares é constituído por fibras extremamente finas e de diâmetros reduzidos, respectivamente <0.5 mm e 0.5 a 15 mm. Este sistema apresenta maior área de membrana por unidade de volume, o que resulta em maior produtividade quando comparado aos demais. Descreve-se a seguir uma comparação sumária dos tipos de módulos:

*1) Suscetibilidade a Incrustação:*

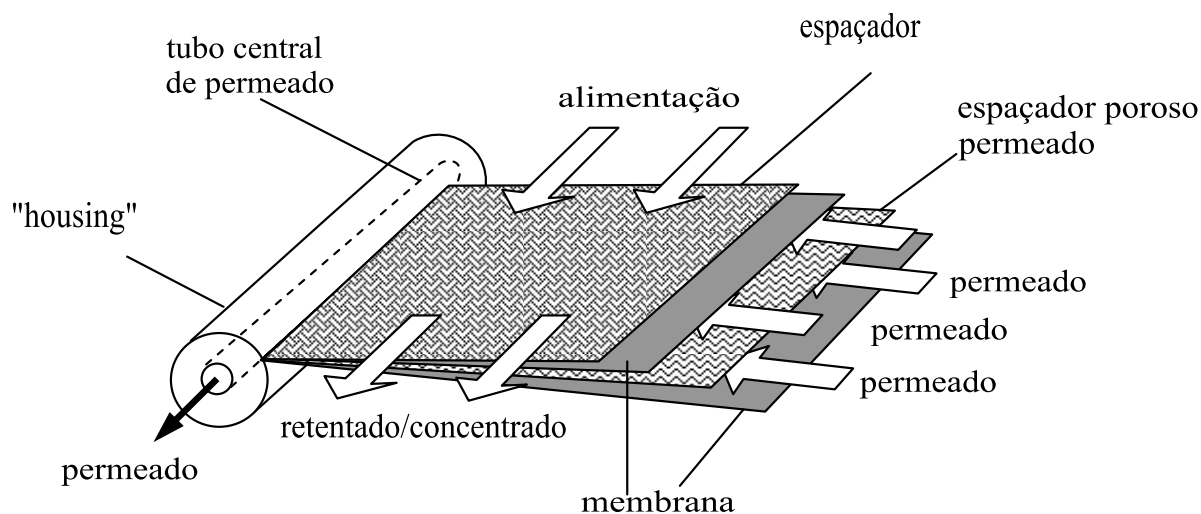
- Fibra oca > Espiral > Quadro e Placa > Tubular

*2) Custo de Fabricação:*

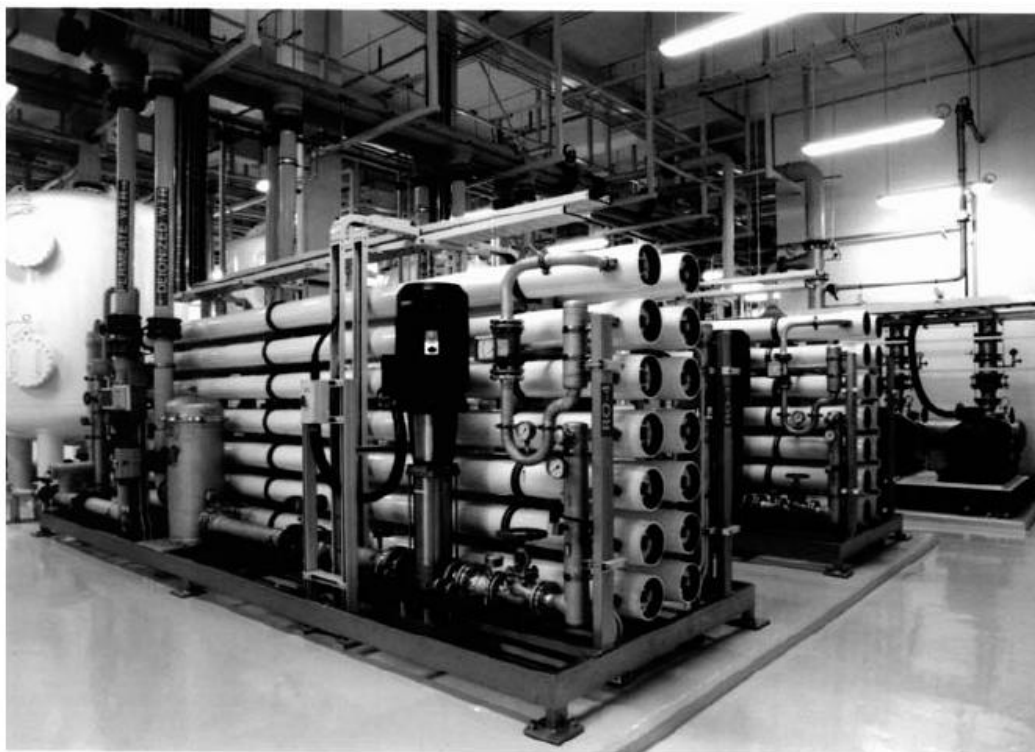
- Tubular > Quadro e Placa > Fibra oca e Espiral

*3) Área necessária para instalação:*

- Tubular > Quadro e Placa > Fibra oca e Espiral



**Figura II.4.** Esquema ilustrativo de um módulo espiral (Mulder, 1996)



**Figura II.5.** Planta OI para desalinização: módulo espiral (Baker, 2004)

Como o escopo deste trabalho está associado aos processos de OI e PV, nas próximas seções será dada ênfase aos aspectos teóricos e revisão da literatura para estas tecnologias.

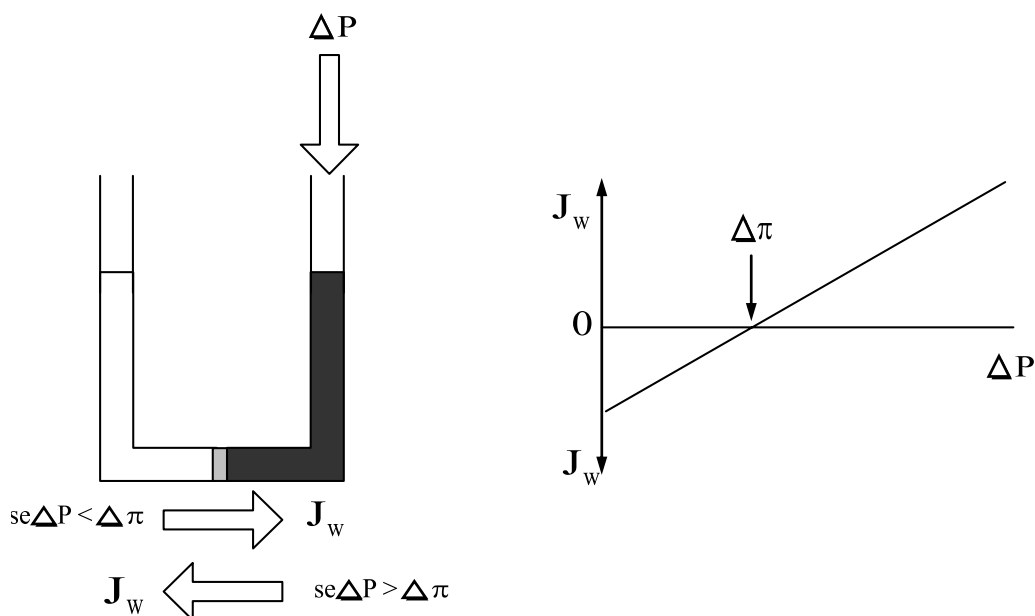
#### II.1.4. Osmose Inversa (OI)

A Osmose Inversa é um PSM empregado quando se deseja reter solutos de baixa massa molar, tais como sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas como glicose. Por este motivo, as membranas de OI devem ser mais fechadas (poros menores) apresentando, portanto, uma maior resistência à permeação e, conseqüentemente, pressões de operação mais elevadas do que as utilizadas em UF. A existência ou não de poros nas membranas OI é um tema de discussão entre os pesquisadores da área de membranas. Na verdade, as membranas de OI apresentam características intermediárias entre as membranas porosas usadas em MF e UF e as membranas densas empregadas em pervaporação e permeação de gases. O nome Osmose Inversa se deve ao fato de que, neste tipo de processo, o fluxo permeado é no sentido inverso do fluxo osmótico normal (Maldonado, 1991; Habert et. al., 2003).

A OI promove separações à escala iônica de 1 a 10 angstroms, aproximadamente. A membrana atua como uma barreira a todos os sais dissolvidos e moléculas inorgânicas, bem como a moléculas orgânicas com peso molecular acima de 50. Por outro lado, moléculas como, por exemplo, as de água passam livremente através da superfície da membrana, criando uma corrente de água purificada. Rejeições típicas de sais dissolvidos ficam na faixa de 95 a 99% (Maldonado, 1991).

Quando duas soluções com significativas diferenças de concentração em determinados solutos e, portanto, com diferentes níveis de atividade do solvente, são separadas fisicamente por uma membrana semipermeável, o fenômeno da osmose ocorre, ou seja, o solvente deixa o lado mais diluído e passa através da membrana para o lado mais concentrado, deixando para trás o que nele estava dissolvido. O fluxo cessa ao atingir o equilíbrio termodinâmico (Martins, 1987; Maldonado, 1991; Baker, 2004).

Aplicando-se pressão a solução mais concentrada do sistema, interrompe-se o fluxo osmótico. A pressão suficiente para cessar o fluxo osmótico é chamada pressão osmótica ( $\pi$ ), também citada na literatura como gradiente de potencial químico (Morgan et. al., 1965). Ao se aplicar uma diferença de pressão na solução mais concentrada,  $\Delta P > \Delta \pi$ , o potencial químico do solvente na solução concentrada será maior do que o potencial químico do solvente puro ou do solvente na solução mais diluída. A conseqüência é uma inversão no sentido do fluxo osmótico, ou seja, o solvente escoar do lado da solução



**Figura II.6.** Fluxo de permeação de água em função da pressão aplicada (Mulder, 1996)

concentrada para o lado do solvente puro (Mulder, 1996; Perry et. al., 1999; Habert et. al., 2003).). Na Figura II.6 apresenta-se esquema para o fluxo de água ( $J_w$ ) em função da pressão aplicada ( $\Delta P$ ). O fluxo de água em OI pode ser representado pela equação II.1 assumindo-se que não há permeação de soluto,

$$J_w = A (\Delta P - \Delta \pi) \quad (II.1)$$

onde  $\Delta P$  é o gradiente de pressão,  $\Delta \pi$  é o gradiente de pressão osmótica, e a constante  $A$  representa o coeficiente de permeabilidade hidrodinâmica.  $J_w$  é o fluxo do permeado ( $L/h.m^2$ ).

A pressão osmótica é uma propriedade importante no processo de OI, deste modo justifica-se uma discussão mais detalhada. A pressão osmótica é baseada na energia livre de Gibbs (molar) sendo também chamada de potencial termodinâmico ou potencial químico ( $\mu$ ). É uma força motriz que descreve o quanto a energia livre ( $G$ ) é modificada quando um mole do componente é adicionado ou removido do sistema. Portanto, uma expressão para o potencial químico de um componente  $i$  a temperatura e pressão constante é (Cheryan e Nichols, 1992):

$$\mu_i = [\partial G / \partial n_i]_{P,T} \quad (\text{II.2})$$

onde  $n_i$  é o número de moles do componente  $i$ . Para um sistema multicomponente cada componente tem sua contribuição para o potencial químico global.

Se um solvente (água) e uma solução de NaCl são separados por uma membrana semipermeável que permita a passagem da água e não do sal, o potencial químico do solvente puro no lado do solvente é  $\mu_1^0$ , desde que a fração molar da água ( $X_1$ ) seja 1. No entanto, do lado da solução  $X_1 < 1$ , o potencial químico da água ( $\mu_1$ )  $< 1$ . Esta diferença de potencial químico da água é a “força motriz” para a permeação da água do lado de maior potencial (solvente) para o lado de menor potencial químico (lado da solução). Este fenômeno é conhecido como Osmose. A pressão de vapor de cada lado também será diferente porque a presença de solutos na alimentação irá reduzir a pressão de vapor d’água nesta corrente. Isto pode ser demonstrado para soluções diluídas pela lei de Raoult:

$$P = X_1 P^0 \quad (\text{II.3})$$

onde  $P$  é a pressão de vapor da solução,  $X_1$  é a fração molar do solvente (água) e  $P^0$  é a pressão de vapor do solvente puro na temperatura da solução. A partir da equação II.2 e II.3 e da lei dos gases ideais, deriva-se a seguinte expressão (Cheryan, 1986):

$$\mu_1^0 - \mu_1 = RT \ln X_1 \quad (\text{II.4})$$

Pode-se aplicar energia em forma de pressão do lado da solução no intuito de aumentar o potencial químico. Por definição, a pressão aplicada que proporciona o equilíbrio dos potenciais químicos é a pressão osmótica ( $\pi$ ). Assim, no equilíbrio químico, a equação é representada por:

$$\mu_1^p - \mu_1^i = \pi V_1 = -RT \ln X_1 \quad (\text{II.5})$$

onde  $V_1$  = o volume molar parcial do solvente (Cheryan e Nichols, 1992).

Uma relação para pressão osmótica também foi proposta por van't Hoff com base em diversas considerações (Cheryan, 1986):

$$\pi = N_2 RT = z CRT / M \quad (\text{II.6})$$

onde  $N_2$  é o número de moles do soluto por litro de solução,  $C$  é a concentração do soluto em gramas por litro,  $M$  é o peso molecular do soluto e  $z$  é o número de íons para solutos ionizados.

A equação de van't Hoff é uma aproximação e é considerada válida somente para soluções diluídas em condições ideais. As considerações de van't Hoff assumem que a pressão osmótica aumenta linearmente com a concentração molar do soluto, quando na verdade aumenta exponencialmente na maioria dos sistemas alimentícios e biológicos, como apresentado abaixo:

$$\pi = A_1 C + A_2 C^2 + A_3 C^3 + \dots \quad (\text{II.7})$$

O mecanismo exato de transporte através das membranas de OI é um tema controverso. O transporte pode ocorrer devido à difusão (Wijmans e Baker, 1995) e/ou fluxo convectivo através de poros muito finos na “pele” das membranas assimétricas. Há ainda discussões sobre a existência ou não de poros nestas membranas (Cheryan e Nichols, 1992; Girard e Fukumoto, 2000). Estudos para elucidar esta lacuna científica têm considerado duas abordagens diferentes para os modelos de transporte OI: (a) uso de termodinâmica irreversível para descrição do processo, e (b) aplicação de descrições físico-químicas estruturais do sistema membrana OI-solução. Para que se considere o modelo aplicável/útil, este deve ser capaz de prever o fluxo de permeado e a rejeição do soluto a

partir de coeficientes de transporte caracterizando o sistema membrana-solução e os parâmetros operacionais (Cheryan e Nichols, 1992).

No que concerne às medidas de desempenho de um sistema de membranas diferentes fatores podem ser empregados (Mulder, 1996; Singh and Heldman, 2001). Um fator frequentemente empregado é o fator de retenção,  $R_f$ .

$$R_f = \frac{(c_f - c_p)}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (\text{II.8})$$

onde  $c_f$  é a concentração do soluto na corrente de alimentação e  $c_p$  é a concentração do soluto no permeado.

Outra referência usada na avaliação deste processo é o fator de rejeição,  $R_j$ .

$$R_j = \frac{(c_f - c_p)}{c_p} \quad (\text{II.9})$$

O desempenho pode ainda ser expresso com base no peso molecular máximo (“molecular weight cutoff”) de permeação do soluto.

Há ainda o termo  $Z$ , que indica a porcentagem de conversão da corrente de alimentação em produto.

$$Z = \frac{m_p \times 100}{m_f} \quad (\text{II.10})$$

onde  $m_p$  é a vazão do produto desejado, e  $m_f$  a vazão de alimentação. Então, quando uma membrana está operando com um fator de conversão de 70%, significa que de uma alimentação de, por exemplo, 100 kg/h serão recuperados 70 kg/h de produto (permeado) e 30 kg/h de retentado.



#### II.1.4.1 Revisão da literatura (OI)

É grande o número de publicações relacionadas à dessalinização de águas, aplicação pioneira desta tecnologia. Atualmente, aproximadamente 50% dos sistemas de osmose inversa instalados são usados para desalinização de água do mar ou salobra. Outros 40% estão sendo utilizados para produzir água ultrapura para indústrias eletrônicas, farmacêuticas, e geradoras de energia elétrica. As aplicações remanescentes estão em nichos pequenos de aplicação como controle de poluição e processamento de alimentos. Porém, estudos de aplicação e do estado da arte podem trazer modificações a este cenário (Worley, 1970; Maldonado, 1991; Williams *et al.*, 1992; EPA, 1996; Quinn, 1997; Hafsi e Boughriba, 2002; Afonso *et al.*, 2004; Baker, 2004). A OI atende às mesmas tendências de estudos e aplicações descritas para os processos de separação com membranas de forma generalista nos parágrafos introdutórios desta seção. Na literatura, encontram-se estudos publicados com enfoque ambiental (Karakulski *et al.*, 2001; Vandanjon *et al.*, 2002; Santoyo *et al.*, 2003; Santoyo, *et al.*, 2004; Sagehashi *et al.*, 2007), saúde (Datta, *et al.*, 1977; Maldonado, 1991; Baker, 2004), e alimentos (Kim *et al.*, 1985; Marshal, 1985a; Marshal, 1985b; Köseoglu *et al.*, 1990a; Köseoglu *et al.*, 1990b; Köseoglu e Engelgau, 1990; Lopez *et al.*, 2002; Bruin e Jongen, 2003; Westhoff *et al.*, 2005). Inseridos no contexto alimentos, encontram-se estudos relacionados à aplicação de OI no processamento de sucos e bebidas, tópico de estudo desta tese.

Os valores de pressão osmótica para sucos podem variar de 1,3 MPa (200 psi) até valores superiores a 10 MPa (1500 psi) para sucos concentrados. Com a remoção do solvente,  $\Delta\pi$  aumenta e o fluxo diminui. Os maiores contribuintes da pressão osmótica são os açúcares (hexoses e dissacarídeos) e ácidos orgânicos. Tipicamente, a filtração de sucos é realizada entre 50 e 55 °C ou 10 e 15°C. Temperaturas entre 30 e 45°C são, normalmente, evitadas no intuito de minimizar o crescimento microbiológico. Estima-se que ocorre um ganho de desempenho, incremento de fluxo, de 3% a cada incremento de 1°C. A maior limitação da aplicação da OI é a dificuldade de se alcançar altas concentrações devido às altas pressões osmóticas dos sucos. A concentração máxima de suco de maçã obtida com o emprego de OI limita-se à faixa aproximada de 30 a 35°Brix, e a recuperação/concentração mais eficiente manteve-se entre 20 e 25°Brix. Levando-se em consideração que na indústria, usualmente, opera-se em faixas de concentração de 42 a 65°Brix, recomenda-se que o processo OI seja considerado como estágio preliminar de outros processos, como

evaporação, já que em muitos casos valores superiores a 50% de remoção de água podem ser alcançados (Tetra Pak, 1998; Girard e Fukumoto, 2000). A unidade brix indica a porcentagem de sólidos dissolvidos na corrente de estudo.

Na literatura, credita-se o primeiro estudo realizado com sucos a MERSON e MORGAN (1968). No trabalho realizado os pesquisadores observaram que os aromas de laranja solúveis no óleo do suco foram facilmente retidos por uma membrana de acetato de celulose, por outro lado, os solúveis em água foram perdidos.

Os PSM apresentam potencial para serem aplicados na indústria de sucos e bebidas em três categorias gerais: processo, tratamento de resíduos, e purificação de água. O processo tem sido considerado como o de maior potencial e como consequência um maior interesse de estudos é observado.

A produção de sucos concentrados é somente uma das diversas aplicações potenciais da OI e outros PSM's. Outras incluem concentração de pectina, concentração e fracionamento de aromas, incremento moderado de concentração em sucos diluídos para minimizar o conteúdo de água no momento de "blends" com sucos concentrados (por exemplo, alimentar um sistema OI com suco de maçã de 8-10°Brix e retirar com 12°Brix), e remover maiores quantidades de água para redução de custos de transporte (Paulson *et al.*, 1985).

No final dos anos 70 e início dos anos 80, observou-se um crescimento rápido da OI sendo aplicada para incremento de capacidade evaporativa de plantas industriais e redução do consumo de energia. Este movimento tornou-se menos intenso no final dos anos 80 com a melhoria no cenário energético associada ao movimento dos fabricantes de evaporadores para produção de equipamentos mais eficientes (Short, 1995).

Atualmente, embora a concentração de sucos por OI apresente-se promissora para uso como alternativa para incremento de capacidade evaporativa das plantas, o emprego tem sido direcionado predominantemente no desenvolvimento de novos sucos concentrados (produtos) tirando vantagem da concentração atérmica proporcionada pela OI. É importante enfatizar que a baixa demanda de energia é um atrativo desta tecnologia; economias de 1/30 e 1/10 podem ser obtidas com OI quando comparada com evaporadores de único efeito e evaporadores de triplo-efeito, respectivamente. PERI *et al.* (1973) reportaram como

vantagens da OI a alta retenção de aromas, melhor preservação organoléptica e de propriedades nutritivas, e baixo custo para concentrar soluções diluídas. Diversos estudos com OI têm sido publicados, dentre eles valiosos “reviews” que potencializam a compreensão do estágio em que se encontra o cenário OI para o processamento de sucos e bebidas (Ramteke, *et al.*, 1993; Girard e Fukumoto, 2000; Jiao *et al.*, 2004).

Durante o processo de evaporação de sucos, os voláteis (aromas) são parcialmente perdidos; deste modo os sucos concentrados perdem características naturais e organolépticas. Usualmente, ocorre a dosagem de frações de aromas recuperadas nos sucos para melhoria de qualidade (Ramteke, *et al.* 1990; Ramteke, *et al.*, 1993; Johnson *et al.*, 1996; Tetra Pak, 1998). A avaliação de retenção de aromas pelas membranas usadas passa a ser um ponto de atenção na expectativa de que a retenção atinja níveis satisfatórios tendo como situação ideal/alvo, porém pouco provável, a retenção de 100%. Os aspectos energéticos mencionados associados a questões de qualidade motivam estudos deste processo.

SHEU e WILEY (1983) estudaram a pré-concentração de suco de maçã em um sistema piloto integrado Ultrafiltração-Osmose Inversa, com objetivo de concentrar o suco avaliando eficiência de processo e qualidade de produto. Utilizou-se módulo quadro e placas com membranas de acetato de celulose. Concluíram que o processo para concentração de 10° Brix para faixa 20-25° Brix foi tecnicamente viável, além de apresentar retenção satisfatória de aromas.

MEDINA e GARCIA III (1988) realizaram estudo da concentração de suco de laranja pasteurizado, pré-tratado com enzimas, através do processo OI equipado com membrana de poliamida. Devido à precipitação de pectina e material celulósico nos testes iniciais a 40°C, e à necessidade da retenção de aromas, os quais foram estudados previamente com suco de maçã e perdas foram observadas quando operava-se a 45°C (Sheu e Wiley, 1983), os pesquisadores optaram pela operação a 20°C. Empregou-se pré-tratamento enzimático da corrente de alimentação do sistema OI, prática que deve ser considerada com atenção, pois enzimas pectolíticas podem trazer danos ao produto final. Sendo assim, em caso de desvios nas dosagens, todo o suposto ganho em desempenho do sistema, energético, e de obtenção de um produto diferenciado seria comprometido.

KOSEOGLU *et al.* (1990) realizaram um estudo com suco fresco de laranja e “grapefruit” empregando UF e OI (membranas tubulares celulósicas). O permeado gerado no processo de ultrafiltração foi concentrado no sistema de osmose inversa, enquanto que o retentado do processo UF foi desviado para a pasteurização. Posteriormente, as duas frações, concentrado da OI e concentrado pasteurizado da UF, foram misturados. Concluíram, deste modo, o objetivo do trabalho, o de propor um processo menos agressivo para a concentração de suco de laranja e “grapefruit”. Trabalho semelhante foi realizado por SILVA *et al.* (1998), que empregaram suco de laranja, que após processo de enzimação foi ultrafiltrado. O permeado gerado foi concentrado por OI, módulo quadro e placas, com membrana HR 95 PP. Concluiu-se que com o módulo utilizado, o nível de concentração avaliado não justificaria o emprego comercial, porém a pré-concentração seria uma aplicação promissora.

CHOW *et al.* (1991) empregaram OI com módulos quadro e placas e espiral. Estudaram o comportamento dos aromas durante a concentração de suco de maçã clarificado. Membranas de Acetato de Celulose (CA), Poliéter –Uréia (PEU), e Poliamida foram empregadas. A poliamida apresentou melhor rejeição para os compostos de aroma.

BRADDOCK *et al.* (1991) realizaram estudo de OI utilizando aroma de laranja (fase aquosa) proveniente do sistema de recuperação instalado nos evaporadores TASTE, obtido durante o processo de concentração do suco. O objetivo principal do trabalho foi avaliar o potencial da OI para substituir o sistema de recuperação de aroma típico (coluna de retificação sob vácuo) visando um incremento na qualidade do aroma recuperado. Utilizou-se membrana de poliamida, módulo fibra oca. Acetaldeído e etanol foram escolhidos como compostos de referência de avaliação no processo devido à sua importância na composição do aroma. Os experimentos revelaram uma limitação da aplicação, onde a concentração máxima atingida foi de 31% Etanol, podendo gerar problemas comerciais. Alguns produtos (fase aquosa) são comercializados com concentrações > 65%.

KANE *et al.* (1995) realizaram um estudo com aroma cítrico empregando OI e membranas fibra oca de poliamida. Neste trabalho, a concentração de aroma (solução aquosa) de limão foi o alvo. Concluiu-se que o processo de OI apresenta potencial promissor para a concentração de aroma de limão. Devido ao processo ser atérmico, os compostos responsáveis pela qualidade do aroma são retidos e a integridade mantida.

OLLE *et al.* (1997) avaliaram um processo de 2 etapas com microfiltração (MF) e OI para concentração de purê de manga. Esta matéria prima passou por um processo de enzimação, com objetivo de reduzir a viscosidade, antes de alimentar o sistema MF com membranas tubulares de alumina. O permeado da MF foi concentrado no sistema OI espiral (membrana poliamida Filmtec SW30-2540), fator de concentração de aproximadamente 2 vezes, atingindo concentração final na etapa OI de 33°Brix. Avaliando os resultados de análise dos compostos de aroma no concentrado da etapa MF, concluiu-se que somente a MF seria uma alternativa interessante para concentração, sem a necessidade do uso da OI como o estágio final do processo. BOTTINO *et al.* (2002) realizaram estudo com suco de tomate com configuração semelhante, onde a MF (membranas cerâmicas) foi utilizada para a clarificação do suco, que posteriormente alimentou a etapa de concentração OI (membrana poliamida OSMO 411T-MS10, Osmonics, EUA).

ALVAREZ *et. al.* (2000) propuseram uma configuração integrada de processos de membranas visando a concentração de suco e aroma de maçã. O processo proposto envolveu as seguintes etapas: reator com membrana combinando o processo de clarificação do suco e a recirculação da enzima; OI com membrana espiral (MCSE 4040 R99, Separem) para pré-concentração do suco clarificado à 25°Brix; pervaporação (PV) para a recuperação e concentração dos aromas; e a etapa final de concentração no evaporador, atingindo 72°Brix. O estudo demonstrou que, além da qualidade satisfatória do produto, os aspectos econômicos do processo integrado apresentaram um incremento discreto de lucratividade quando comparados ao processo convencional.

Com membranas tubulares de poliamida (AFC-99), KHAMRUI e PAL (2002) estudaram a concentração de suco clarificado de uma espécie de tangerina híbrida denominada “Kinnow Mandarin”. A matéria prima para o processo OI, o suco, foi clarificado por centrifugação, e pasteurizado. Concluíram que a concentração do suco clarificado a 23°Brix manteve as características organolépticas da fruta. Estes pesquisadores sugeriram a adoção em escala comercial.

ALVAREZ *et al.* (2002) observaram que havia um grande número de trabalhos relacionados à avaliação de membranas com enfoque em desempenho de fluxo e retenção de aromas, e que membranas de poliamida apresentavam, em geral, melhor performance de fluxo e retenção de aromas do que as de acetato de celulose (CA). A modelagem recebera até então menor atenção. Havia modelos teóricos para predição de fluxos de soluto e

solvente em OI, porém baixa ocorrência de pesquisa com enfoque na aplicação destes modelos para predição de fluxos de soluto e permeado durante a concentração de misturas alimentícias multicomponentes reais. Propuseram, então, estudar o modelo “preferential sorption-capillary flow” para predição de resultados obtidos em plantas de escalas laboratório e piloto durante a concentração de suco de maçã real. Os dados experimentais (laboratório e piloto) foram obtidos com membrana espiral de poliamida com suco clarificado como alimentação do sistema. Concluíram que o modelo “preferential sorption-capillary flow” descreve razoavelmente bem os dados experimentais de fluxo de permeado e rejeição de aromas. O modelo proposto foi capaz de prever a influência das condições de operação no fluxo de permeado e retenção, e deste modo poderia ser aplicado para a otimização de variáveis.

Estudos com a integração dos processos de UF, OI, e Destilação Osmótica, para a concentração de sucos de laranja, limão, e cenoura empregando-se membranas de poliamida (OI), e PVDF (UF) apresentaram resultados satisfatórios. Dentre os pontos positivos observados relatou-se a possibilidade de operação a temperatura ambiente preservando-se o frescor e as propriedades nutricionais dos sucos estudados (Cassano *et al.*, 2003). A integração dos PSM e a flexibilidade de serem associados a outros processos (sistemas híbridos) é também uma alternativa interessante para intensificação do uso dos PSM (Alvarez *et al.*, 2000; Cassano *et al.*, 2006; Suk e Matsuura, 2006; Araújo e Wolf-Maciel, 2007).

Recentes publicações com abordagens similares com diferentes sucos de frutas e vegetais empregando-se OI e outros PSM's permitem uma validação da atualidade do tema dentro da engenharia de processos, dentre estas cabe citar, estudos da concentração de sucos de camu-camu (*Myrciaria dúbia*), uva, beterraba, e abacaxi, no intuito de obter sucos com teores frescor próximos aos naturais (Sá *et al.* 2003; Rodrigues *et al.* 2004; Araújo e Wolf-Maciel, 2005; Thakur e Gupta, 2006; Rektor *et al.*, 2006). CASSANO *et al.* (2007) realizaram estudo com “cactus pear”, fruta com atribuições nutracêuticas e funcionais. Os pesquisadores usaram um sistema de UF para a clarificação do suco e um emergente processo de separação com membranas, a destilação osmótica (DO), atingiu-se concentrações de até 61°Brix. JESUS *et al.* (2007) estudaram a concentração de suco de laranja natural com membrana de polisulfona/polietileno em sistema OI de módulo quadro

e placas (escala laboratorial) onde obteve-se o melhor resultado operando-se a 60 bar (25°C) com a produção de um retentado de 30°Brix.

São diversas as publicações com OI e sucos. Não se descreveu em todos os trabalhos o material das membranas utilizadas, alguns apresentam somente códigos de fornecedores, porém constata-se que as membranas de poliamida são as de maior ocorrência nos estudos levantados. Diversos trabalhos operam o sistema OI sendo alimentado por sucos que passam por pré-tratamentos enzimático e/ou de clarificação, realizados usualmente em etapa de MF ou UF, ou seja, o permeado deste pré-tratamento é a corrente de alimentação da OI. Com base na revisão bibliográfica propôs-se como parte desta tese o estudo da retenção de aromas durante a concentração de suco de laranja empregando-se membrana espiral de poliamida. Quanto aos níveis de concentração, considerou-se a faixa de melhor desempenho mencionada no início deste tópico. Dentre os vários sucos possíveis de estudo, optou-se pelo suco de laranja um dos produtos do agronegócio de indiscutível importância sócio-econômica para o Brasil. No que concerne à temperatura, faz-se necessária uma observação. Optou-se pela operação a temperaturas típicas de saída do suco das máquinas extratoras industriais, faixa coincidente com valores “não recomendáveis” mencionados nesta seção. Objetivou-se compreender o comportamento de processo com o suco “in natura” conforme cotidiano industrial sem a inserção de etapa prévia de refrigeração. A otimização do processo OI não integrou o escopo deste estudo. Outros aspectos relacionados ao tópico aromas e ao suco de laranja serão descritos ainda no decorrer deste capítulo.

#### **II.1.5. Pervaporação (PV)**

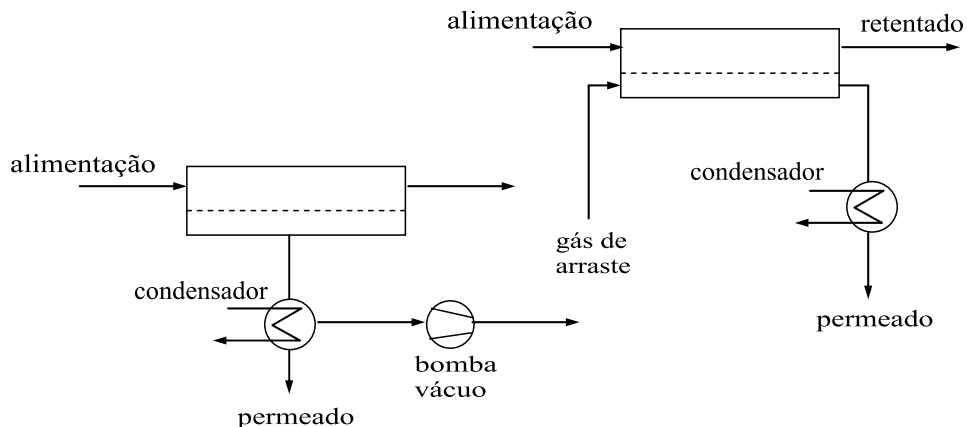
No processo de PV, a mistura líquida é colocada em contato com um lado da membrana; o permeado é removido como vapor do outro lado. Os componentes de menor concentração em uma mistura líquida são transportados através de uma membrana de permeabilidade seletiva. O transporte através da membrana é induzido pela diferença de pressão de vapor entre a solução de alimentação e o vapor permeado. Diferentes estratégias são adotadas para assegurar esta diferença. Em laboratório, usualmente, utiliza-se um bomba de vácuo no lado do permeado ou um gás de arraste inerte. Industrialmente, o vácuo do lado do permeado é gerado a partir de uma estratégia de processo de maior eficiência

econômica, o resfriamento do vapor permeado, causa a condensação, e há geração espontânea de vácuo (Bruschke e Lechleider, 1993; Mulder, 1996; Baker, 2004; Alvarez, 2005). O processo de pervaporação encontra-se ilustrado em formato esquemático na Figura II.7.

A origem da pervaporação ocorreu no século 18, porém o nome deste processo foi dado por KOBER (1917). O processo foi estudado pela primeira vez de forma sistemática por BINNING *et al.* (1960, 1961a, 1961b, 1962). Diversas patentes foram obtidas pela Monsanto de 1973 a 1980 com as mais diversas aplicações, porém nenhuma delas atingiu estágio comercial. Nos anos 80, avanços na tecnologia de membranas tornaram economicamente viáveis os sistemas de pervaporação. Atualmente, estes sistemas de pervaporação estão disponíveis em escala comercial para duas aplicações. A primeira e mais importante é aplicada para remoção de água de soluções alcoólicas concentradas. A empresa GFT, pertencente à Sulzer, líder de mercado nesta tecnologia, instalou a primeira planta em 1982. O processo apresenta capacidade de remoção de água como permeado, a corrente de alimentação contendo 10% de água é purificada e atinge concentrações menores do que 1% de água. Todos os problemas da destilação azeotrópica são evitados. Desde então, mais de 100 plantas foram instaladas pela Sulzer. Uma das maiores plantas instaladas está em Bethenville, França. A unidade com 2400 m<sup>2</sup> de área de membranas processa 5000 Kg/h de etanol. A segunda aplicação comercial é aplicada para remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) diluídos em água. No que concerne à aplicação para misturas orgânicas, os primeiros testes pilotos foram realizados para a separação de metanol a partir de misturas com tert-butil éter/isobuteno no final dos anos 80 pela empresa Separex (Bruschke e Lechleider, 1993; Zhang e Drioli, 1995; Baker, 2004; White, 2006).

Existem dois tipos de membranas para pervaporação classificados com base na seletividade desejada para as misturas aquosas de compostos orgânicos. Polímeros hidrofílicos que preferencialmente permitem a permeação de componentes polares como água. Neste grupo, os materiais celulósicos têm sido abolidos em detrimento do polivinil álcool e “blends” de polivinil álcool e acrílicos, polímeros empregados com interesse na remoção de água. Polímeros hidrofóbicos, como por exemplo, poli(dimetilsiloxane) PDMS, ou poli(trimetilsililpropyne), apresentam permeação preferencial a substâncias orgânicas. Outras membranas seletivas e estáveis ao contato com solventes estão disponíveis no mercado como, por exemplo, poliacrilato e quitosana (Perry *et al.* 1999; Trifunovic, 2006).

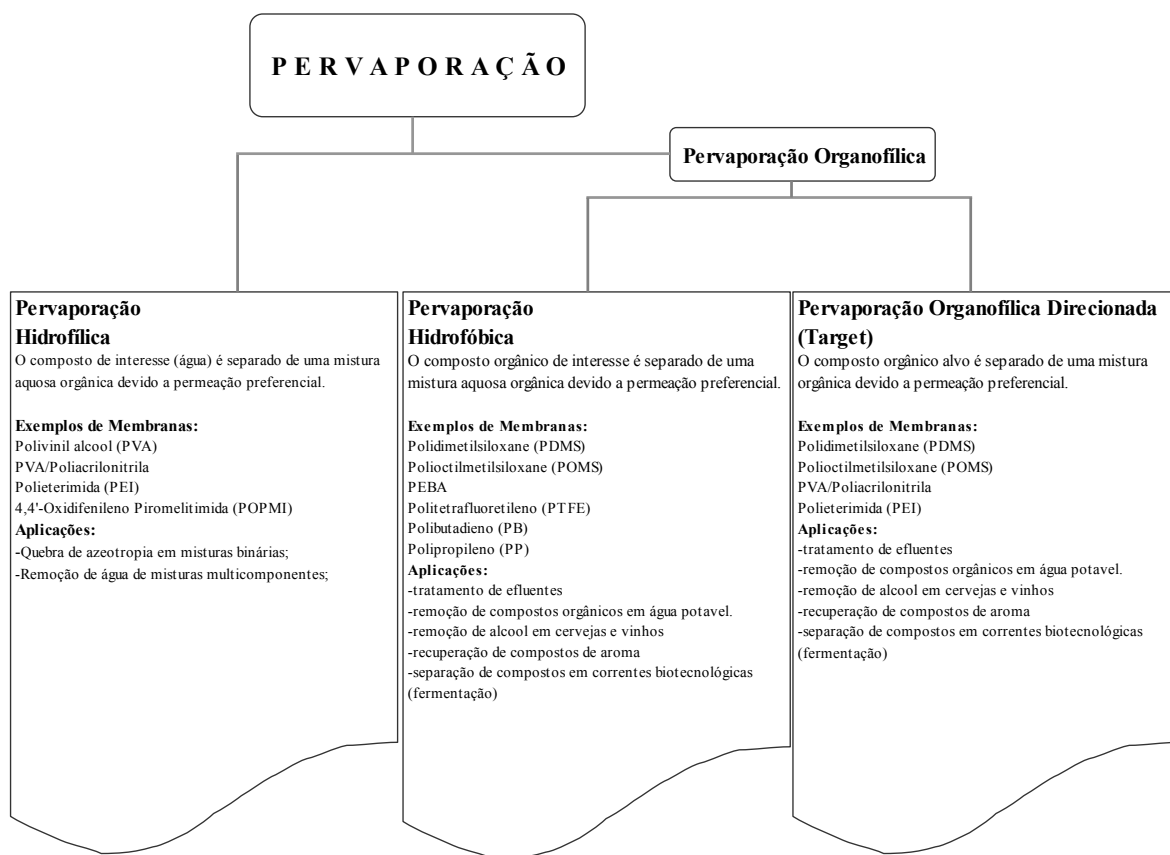




**Figura II.7.** Esquema do processo PV com uso de vácuo ou gás de arraste (Mulder, 1996)

Um panorama dos processos organofílico e hidrofílico é apresentado na Figura II.8. Processos envolvendo mudança de fases, geralmente, demandam intensivo uso de energia; a destilação é um bom exemplo. Embora a pervaporação seja um processo com mudança de fase, ela resiste ao desafio do consumo de energia devido a dois motivos: (a) A pervaporação é aplicada, usualmente, para remoção de componentes minoritários (< 10%) na mistura líquida, e (b) o processo pervaporativo opera com alta seletividade. O primeiro item apresenta vantagem perante a destilação, devido a, essencialmente, somente o componente minoritário consumir calor latente. A segunda característica permite uma maior eficiência de separação. Por causa disso, a associação destas duas características coloca a pervaporação entre tecnologias de maior viabilidade econômica para separação de líquidos. Outro aspecto positivo está relacionado à capacidade de aplicação deste PSM na separação de compostos termicamente sensíveis, com pontos de ebulição próximos, e misturas azeotrópicas, além da sustentabilidade ambiental. Mais recentemente, a pervaporação tem sido considerada para o uso em processos híbridos, ou seja, a operação conjunta com outros processos de separação. Com base neste cenário, um futuro promissor é esperado para as aplicações desta tecnologia. A aplicação da pervaporação como alternativa às peneiras moleculares, tecnologia largamente empregada no setor sucroalcooleiro brasileiro, pode ser considerada uma possibilidade no grupo das futuras aplicações promissoras dentro do cenário nacional. Algumas aplicações já são tidas como viáveis:

(a) remoção de água de solventes orgânicos (ex., álcoois, éteres, ésteres, e ácidos);



**Figura II. 8.** Visão geral das aplicações da PV (Lipniski, *et al.*, 1999).

- (b) remoção de compostos orgânicos de correntes aquosas (remoção de VOC's, recuperação de aromas, e biocombustíveis a partir de fermentação);
- (c) separação de misturas orgânicas (ex. metil terci-butil éter (MTBE)/methanol, dimetil carbonato (DMC)/ metanol) (Kujawski, 2000; Vane, 2005; Alvarez, 2005; Willemsen, 2005; Peng *et al.*, 2003, Shao e Huang, 2007). Uma revisão bibliográfica com ênfase no item (b) será apresentada neste capítulo.

A seletividade do processo PV é calculada a partir da composição na alimentação e no permeado. O valor obtido expressa o número de vezes que o permeado foi concentrado para determinado soluto, em comparação com a composição da alimentação (equação II.11). Por outro lado, a recuperação ou rendimento do processo expressa a porcentagem recuperada do soluto no lado do permeado em relação à quantidade alimentada (equação II.12). As equações que expressam estas definições são:

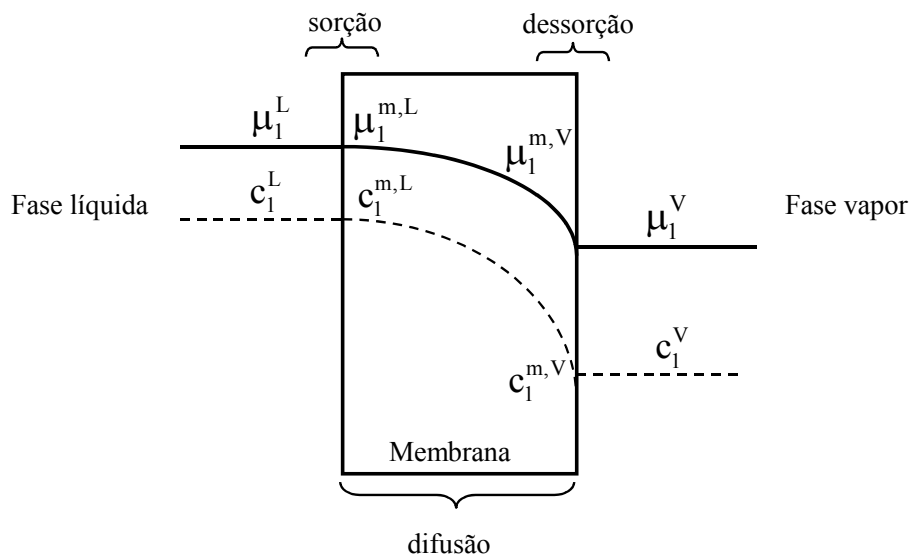
$$\alpha = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Recuperação} = \frac{J_i(1 - y_{j,2})}{F(1 - x_{j,1})} \quad \text{onde o fluxo é expresso por unidade de área.} \quad (\text{II.12})$$

O transporte de massa em PV é, geralmente, descrito pelo mecanismo de solução-difusão. O modelo consiste em três etapas: (a) sorção dos componentes da alimentação na superfície da membrana; (b) difusão seletiva das moléculas através da membrana; (c) desorção do permeado em fase vapor do outro lado da membrana. O chamado modelo de solução difusão apresenta uma estrutura apropriada para descrição do processo de pervaporação. A premissa fundamental deste modelo é a existência do equilíbrio termodinâmico de fases nas duas fronteiras da membrana que estão em contato com a mistura na alimentação (“upstream”) e a mistura no lado do permeado (“downstream”). Na membrana, considera-se que a difusão ocorre conforme a lei de Fick, para cada componente permeante. A força motriz para o processo é a diferença entre os potenciais químicos de vários componentes da alimentação e a mistura permeada. A mistura no lado da alimentação encontra-se no estado líquido em uma pressão levemente acima da pressão de saturação. Na fase estacionária, a diferença dos potenciais químicos é estabelecida mantendo-se a pressão no lado do permeado abaixo da pressão de saturação da mistura líquida. Portanto, a mistura migrando através da membrana alcança o lado do permeado na fase gasosa. A Figura II.9 demonstra as etapas do transporte dos permeantes (Huang, 1991; Wijmans e Baker, 1995; Bausa e Marquart, 2001; Alvarez, 2005).

Os casos de estudo do processo de pervaporação deste trabalho são baseados no modelo de solução-difusão. O modelo matemático proposto e validado por ALVAREZ (2005) para o estudo de separação etanol/água foi empregado nesta tese para realização de simulações das separações de compostos orgânicos diluídos, abordagem não estudada por ALVAREZ (2005). No Capítulo V serão apresentadas as considerações teóricas empregadas na modelagem matemática e no desenvolvimento de um simulador chamado

PERVAP em linguagem FORTRAN (Compaq Visual Fortran Professional Edition 6.6.a) , ferramenta de trabalho nesta tese e de outros projetos



**Figura II.9.** Perfil do potencial químico e concentração para o componente "1" em uma membrana de pervaporação (Habert *et al.*, 2003; Alvarez, 2005)

de categoria ambiental e biotecnológica que estão em andamento no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS).

#### II.1.5.1. Revisão da Literatura (PV)

A remoção de compostos orgânicos empregando-se a pervaporação (organofílica) tem apresentado interesse contínuo em detrimento de tecnologias clássicas, tornando-se ainda mais competitiva quando considerada na hibridização de processos (Suk e Matsuura, 2006). O interesse da aplicação ambiental da pervaporação para remoção de compostos orgânicos de correntes aquosas está associado à possibilidade de reciclagem de água em processos e ao tratamento de efluentes industriais. Estudos têm sido conduzidos com enfoque na remoção de compostos orgânicos voláteis (VOC's) de corrente aquosas buscando melhoria de processos e avaliações de interações de novos materiais com estes compostos (Pereira *et al.*, 1998; Lipnizki, 1999; Kujawski, 2000; Peng *et al.*, 2003). Dentro deste universo do tratamento de soluções orgânicas diluídas, há a possibilidade da recuperação de aromas, compostos de alto valor agregado e de grande importância na área

alimentícia, em sucos de frutas ou nas frações aquosas que são recuperadas durante o processo tradicional de concentração pelo processo de evaporação. A concentração de frações ou a separação (recuperação) antes destes compostos serem expostos as condições termicamente agressivas dos evaporadores podem ser consideradas possibilidades, no mínimo, promissoras (Willemsen *et al.*, 2004).

BENGSTSSON *et al.* (1989) realizaram experimentos pilotos com a pervaporação com o objetivo de investigar a concentração de compostos de aromas do suco de maçã. Uma solução modelo com 12 dos principais compostos “aromáticos” deste suco foi empregada neste estudo, sendo 4 álcoois, 2 aldeídos, e 6 ésteres. Entre os ésteres, o etil butirato é um composto considerado de grande relevância também para composição do aroma de outros sucos. Diferentes soluções foram preparadas no intuito de simular correntes de condensado de evaporadores de suco, um possível permeado de um sistema de osmose inversa, e o próprio suco de maçã. Um módulo de quadro e placas foi empregado com membrana de PDMS operando-se a 1°C. Os fatores de enriquecimento foram avaliados para todos os compostos, no caso dos éteres atingiram valores superiores a 100-fold (número de vezes concentrado). O que significa que o volume de entrada foi concentrado e reduziu-se a 1% do volume inicial. Embora somente um experimento tenha sido realizado para cada solução modelo, considerou-se que a aplicação para a recuperação de aromas a partir de permeado poderia potencializar a aplicação OI, assegurando a minimização em caso de ocorrência de perda de frações de aromas no permeado. A aplicação avaliada mais promissora foi a recuperação direta a partir da corrente de suco, porém a alternativa de recuperação a partir da fração típica condensada dos evaporadores também demonstrou potencial interessante. Aspectos relacionados às temperaturas tipicamente moderadas do processo de pervaporação suportam o cenário positivo relatado.

A transferência de massa de aromas em uma membrana de silicone (PDMS) foi estudada por BEAUMELLE *et al.* (1992) considerando-se que o desempenho do sistema é inerente a perfis de temperatura e pressão aplicados no momento das separações. Para os experimentos, empregaram-se soluções aquosas e misturas alcoólicas (etanol) contendo propanol, etil butirato, e etil acetato. Avaliando-se a seletividade do etanol na mistura “A” (água-etanol 10%) para mistura “B” (água-etanol (10%) e aromas) observou-se queda na seletividade sem a mudança nos “set ups” de temperatura e pressão. A mistura aquosa “C” (água-aromas), apresentou fluxo parcial de permeação de água próximo a “A” e “B”, ou

seja, não houve efeito no etanol no fluxo de parcial de permeação da água. Para as misturas “B” e “C” observou-se variação nos valores de seletividade. Para o propanol (5-12) apresentou-se semelhante a do etanol. Para os ésteres, obtiveram-se valores muito superiores, 55-140 para o etil acetato, e 60-140 para o etil butirato. Observou-se ainda que a seletividade para os álcoois não oscila de forma significativa com as variações de pressão e temperatura, cenário não replicável aos ésteres. Em uma visão geral concluiu-se que o PDMS favorece mais o fluxo dos ésteres do que para o propanol, em qualquer das misturas estudadas. Os fluxos de aromas foram maiores em presença do etanol (10%) sugerindo um arraste dos compostos diluídos pelo etanol. No estudo comparou-se ainda a seletividade no equilíbrio líquido-vapor (ELV), empregando-se coeficientes de atividade a diluição infinita nos cálculos. Os valores calculados, nos melhores casos, apresentaram números iguais aos da pervaporação. No caso dos ésteres, apresentaram-se aproximadamente quatro vezes menores conflitando com os resultados preditos por BLUME *et al.* (1990) onde a pervaporação apresentou valores de seletividade de 5 vezes superior a seletividade calculada com base no ELV. A explicação das diferenças pode estar relacionada à existência de uma camada concentrada existente na interface líquido membrana no caso de compostos muito diluídos; a difusão através desta camada pode ser o limitante para a transferência de massa. A concentração do líquido em contato com a membrana seria então inferior àquela presente na alimentação; este fenômeno pode ser o responsável pelas baixas seletividades obtidas por BEAUMELLE *et al.* (1992).

A recuperação e concentração do diacetil (2,3-butanodiona), um constituinte de muitas frutas e importante constituinte da composição do aroma de produtos lácteos, foi estudada por RAJAGOPALAN *et al.* (1994) empregando-se a pervaporação organofílica (PDMS-Policarbonato (PC)) a 33°C. A concentração do diacetil produzido por vias fermentativas é baixa (30-170 mg/L), o que implica em altos custos de produção. A remoção contínua do diacetil pode minimizar a inibição do processo fermentativo de obtenção deste aroma. Concluíram que o acoplamento da pervaporação a processos fermentativos é uma rota promissora para recuperação e concentração simultânea do diacetil.

Um vinho “muscat”, com oito compostos previamente identificados (aldeídos, ésteres, e álcoois), foi submetido ao processo de pervaporação organofílica (PDMS) em quatro diferentes temperaturas, 6, 15, 25, e 35°C, a 1 bar de pressão (Karlsson *et al.* , 1995).

Operou-se no regime turbulento de fluxo  $5000 < Re < 6000$ , no intuito de minimizar resistência de transferência de massa na alimentação. Aguardaram 48h para assegurar o equilíbrio do sistema antes de proceder registros de processo. Os gráficos apresentados permitem observar que os fluxos na pervaporação aumentaram drasticamente de forma exponencial com a variação na temperatura de alimentação.

RAJAGOPALAN e CHERYAN (1995) avaliaram a pervaporação com soluções binária (água-metil antranilato) e ternária (água-etanol-metil antranilato), consideradas modelos de composição aromática para uma espécie de uva. Três membranas foram avaliadas, PDMS-PC, PEBA (polieter-poliâmida bloque-copolímero), e Pervap-1070 (membrana organofílica GFT/Carbonne EUA). A membrana elastomérica de poliamida (PEBA) apresentou melhor desempenho de fluxo e seletividade para o metil antranilato.

Avaliação de desempenho de diferentes membranas também foi conduzida no trabalho de BORJESSON *et al.* (1996) com solução modelo para aromas de suco de maçã. Seis membranas foram avaliadas, PDMS-1060 (PDMS), PDMS-1070 (PDMS+Silicato), PT1100 (PDMS), POMS-PEI, POMS-PVDF, e PEBA, a 20°C sob pressão de 2 mbar o que equivale a 0.0020 atm. O POMS é um silicone modificado no qual um dos grupos metil do monômero é substituído por um grupo octil. O estudo não foi conduzido com o suco de maçã propriamente dito devido às concentrações dos componentes alvo serem muito diluídas no suco de maçã (total aproximado - 200 ppm) e muitas vezes próximas do limite analítico de quantificação, e também devido as dificuldades de se analisar o suco diretamente em GC (cromatografia gasosa) como consequência da presença de compostos não voláteis (ex. carboidratos) o que demandaria o uso de métodos preparativos das amostras. Preparou-se a solução modelo com cinco ésteres (etil acetato, etil butirato, isopentil acetato, e hexil acetato), um aldeído (trans-2-hexenal), e quatro álcoois (isobutanol, butanol, isopentanol, e hexanol). Considerando-se como expectativa a maior recuperação possível dos aromas da corrente de alimentação, os melhores desempenhos foram observados para as membranas, PT1100, POMS-PEI, e POMS-PVDF. O aldeído apresentou maior fator de enriquecimento (concentração lado permeado) e maiores coeficientes de transferência de massa do que os álcoois. Os ésteres apresentaram os melhores fatores de enriquecimento, seguidos pelo aldeído e álcoois.

BAUDOT e MARIN (1996) estudaram a recuperação de dois aromas valiosos para a indústria de laticínios, um hidrofóbico (S-metil-tiobutanoato) e outro hidrofílico (diacetil).

Os experimentos de pervaporação foram conduzidos com duas membranas, PDMS 1070, e a PEBA 40. Avaliações termodinâmicas foram conduzidas considerando-se os coeficientes de atividade a diluição infinita para o metiltiobutanoato (2618) e para o diacetil (13). A membrana PEBA 40 demonstrou ser mais adequada para o composto hidrofóbico estudado, e a PDMS 1070 apresentou melhor desempenho para o diacetil, onde fluxos parciais de permeação foram superiores à membrana PEBA 40, embora menores seletividades tenham sido observadas. No último caso, a condensação em dois estágios acoplada à pervaporação foi usada para melhoria nos valores de seletividade. Os mesmos autores realizaram também estudo de recuperação do etil acetado (membrana PDMS 1070) a partir de alimentação com solução binária diluída (aquosa) com pervaporação acoplada à condensação “flash” (Baudot e Marin, 1999).

A polarização por concentração (“depletion layer”) do soluto na interface líquido-membrana tem sido alvo de estudos nas separações pervaporativas de soluções diluídas. Este é um grande problema na tecnologia de membranas, que causa efeitos indesejáveis caso o permeante mais rápido estiver presente em níveis de traço na mistura. Neste caso, o gradiente de concentração do soluto nas proximidades da interface pode ser limitado pela polarização por concentração. No caso dos aromas, a transferência de massa através da membrana pode ser limitada por este fenômeno. Estudos foram realizados com uma solução aquosa (0,5 ppm de butil butirato) a diferentes velocidades tangenciais de fluxo com uma membrana de PDMS. O fluxo parcial de permeação demonstrou ser independente do número de Reynolds para a água. O fluxo parcial de permeação para o butil butirato aumentou conforme o incremento do número de Reynolds. Os resultados permitiram constatar e comprovar a influência deste efeito do soluto no lado da alimentação nos valores de Reynolds menores (1,4-20). Maiores fatores de enriquecimento foram observados com o incremento do número de Reynolds. A polarização por concentração também foi estudada variando-se o número de Reynolds de 50-1000 durante a pervaporação (POMS-PEI) de uma solução modelo de aroma de maçã. Observou-se rápido aumento no coeficiente global de transferência de massa com a variação dos valores de Reynolds. Para os ésteres estudados (etil-2-metil butanoato, etil butirato, etil acetato, isoamil acetato, e hexil acetato), exceto para o etil acetato, constatou-se que a resistência à transferência de massa na camada limite no lado da alimentação é dominante (Bengtsson *et al.*, 1993; Olsson e Tragardh, 1999).



Misturas aquosas binárias e ternárias (etil butirato – etil hexanoato – água) foram pervaporadas por SAMPRANPIBOON *et al.* (2000). A recuperação dos aromas foi conduzida através de membranas de POMS e PDMS. O efeito da concentração da alimentação, pressão de permeado, vazão de alimentação, e espessura da membrana foram avaliados. As espessuras avaliadas foram: (a) POMS: 10, 15, e 16  $\mu\text{m}$ , (b) PDMS: 1, 10, e 165  $\mu\text{m}$ . A membrana de POMS demonstrou melhor permeabilidade aos aromas.

A modelagem do impacto das variações de pressão de permeado na seletividade e nos fluxos parciais de permeação foi estudada por OLSSON e TRAGARDH (2001a, 2001b) com o emprego de uma membrana de POMS-PEI. O modelo desenvolvido para predição da influência da pressão de permeado na seletividade apresenta especificidade de somente ser aplicável a faixa de pressões experimentalmente estudadas no trabalho. Na avaliação experimental dos fluxos parciais dos componentes orgânicos observou-se considerável variação. Para todos os casos de estudo, os fluxos decresceram com o incremento da pressão. No entanto, para os quatro ésteres integrantes da solução multicomponente de estudo (Olsson e Tragardh, 1999), inicialmente os fluxos parciais de permeação não aumentaram rapidamente como ocorreu para os álcoois e aldeídos. O modelo proposto para avaliação da influência da pressão de permeado nos fluxos apresentou resultados satisfatórios com observações dos autores sobre a necessidade de continuidade nos estudos para avaliar a aplicabilidade a outros sistemas.

Trabalhos voltados para o “scale up” do processo de pervaporação para recuperação de aromas foram publicados por LIPNIZKY *et al.* (2002a, 2002b) que até então relataram o cenário da pervaporação (aromas) como sendo de natureza bastante experimental e voltado para seleção de membranas e testes exploratórios, enfatizaram a importância de esforços para viabilizar a ligação entre as conclusões promissoras obtidas com projetos de escala industrial. Os pesquisadores desenvolveram um modelo teórico com base no método de elementos finitos, usado para combinar as características da membrana e a geometria dos módulos de pervaporação na simulação. Para as propriedades requeridas empregaram métodos de estimativa (UNIFAC, equação de Antoine, equação de Clausius-Clayperon, método Wilke-Chang, método Chueh-Swanson). Os coeficientes de atividade à diluição infinita foram estimados a 293,15 K e 1 bar usando-se UNIFAC (ELV). A dependência dos coeficientes de atividade com relação à temperatura foi negligenciada. Para água considerou-se o coeficiente de atividade como sendo igual a 1. Três membranas

com potencial para uso industrial foram experimentalmente avaliadas para comparação com as simulações, PERVAP 1060 (PDMS-PAN (poliacrilonitrila)), PERVAP 1070 (PDMS modificado com 46% zeólita (ZMS-5) também em suporte PAN), e POMS-PEI (polieterimida). Os compostos de estudo na solução binária aquosa foram: (a) álcoois (isobutanol, butanol, isoamil álcool, e *n*-hexanol), (b) aldeído (trans-2-hexenal), (c) ésteres (etil acetato, hexil acetato, etil butirato, isoamil acetato, e etil-2-metil butanoato). Aspectos econômicos foram avaliados para processos contínuo e semi-batelada revelaram a membrana PERVAP 1060 como sendo a de maior viabilidade econômica para produção de um aroma 100-fold, enquanto a membrana POMS-PEI apresentou uma recuperação levemente melhor. Para o processo contínuo, calculou-se que o custo do Kg de aroma de maçã entre 2,19 e 5,38 euros, enquanto o custo da recuperação do aroma por Kg de maçã manteve-se entre 0,03 e 0,05 euros, aproximadamente uma ordem de grandeza menor do que o processo semi-batelada.

SOUCHON *et al.* (2002) avaliaram a pervaporação para a desodorização de efluente industrial no intuito de recuperar aromas da água de “blanching” de couve-flores. Membranas PDMS 1060 e 1070 foram usadas neste trabalho. Uma solução aquosa modelo foi empregada nos experimentos de pervaporação contendo três compostos sulfurados, dimetil disulfide (DMDS), dimetil trisulfeto (DMTS), e S-metil tio-butirato (MTB).

A recuperação de aromas empregando-se PEBA foi avaliada por JARARATANANON *et al.* (2002). Com as devidas combinações, diversos graus de PEBA podem ser obtidos, com diferentes propriedades físico-químicas. Este copolímero está entre os materiais mais promissores para produção de membranas. Os materiais PEBA 3533 e o 4033 foram fornecidos pelo centro de pesquisas GKSS e usados no preparo das membranas organofílicas PEBA/PAN e PEBA/PSf (polisulfona). Conduziram avaliações de sorção, desorção, e desempenho da pervaporação usando uma solução aquosa de etil butirato. Estudos de sorção de compostos de aroma também foram realizados por SCHAFER *et al.* (2005) em membrana de POMS.

A pervaporação para recuperação de aromas com um módulo de fibras ocas (PDMS) foi estudada por SHEPHERD *et al.* (2002). O módulo foi construído no laboratório de membranas da UFRJ/COPPE. Os dados obtidos indicaram viabilidade para aplicação na pervaporação da fase aquosa de aroma de suco de laranja, uma mistura multicomponente de ésteres, terpenos, aldeídos, e álcoois.

Recentemente, a seleção de membranas e estudo de desempenho do processo de pervaporação para recuperação de aromas de sucos tropicais foi realizada por PEREIRA *et al.* (2005). Os experimentos foram conduzidos com soluções binária e quaternária (etil acetato, etil butirato, etil hexanoato, e 1-octen-3-ol). As membranas estudadas foram, PERVAP 1060, PERVAP 1070, membranas compostas preparadas em laboratório, EPDM (etileno-propileno-dieno), e EVA (etileno vinil acetato). Além das soluções modelo, procedeu-se também a pervaporação de suco de abacaxi. MANJUAN *et al.* (2006) avaliaram o processo de pervaporação de sistemas reais de essências (maçã, laranja, e chá preto). Nas essências de frutas compostos considerados chaves foram monitorados durante o processo de concentração. Alguns compostos de estudo foram coincidentes em ambas correntes são eles, etil acetato, etil butirato, e o trans-2-hexenal. Duas membranas foram avaliadas PDMS-PVDV-PP, e POMS-PVDF-PP. FIGOLI *et al.* (2006) estudaram o processo pervaporativo para o óleo essencial de casca da fruta cítrica bergamota através da membrana PERVAP 1070 com foco na remoção de bergapten (5-metoxipsoraleno), um limitante do uso deste óleo pela indústria farmacêutica.

O potencial da pervaporação é evidente perante os diversos trabalhos publicados com estudos experimentais e alguns de simulação. O levantamento bibliográfico demonstra que as membranas de silicone são largamente empregadas. Membranas comerciais de mesma procedência coincidem em diversos trabalhos como é o caso da PERVAP 1070, também apresentada por autores com a nomenclatura PDMS 1070. Diversos são os componentes estudados o que é coerente tendo em vista que a sinergia e o grau de importância sensorial e organoléptica de cada composto sofre variações entre os alimentos. Dentre as membranas avaliadas nos diversos trabalhos apresentados as membranas com camada ativa de PDMS são maioria. Deste modo, há um conjunto importante de dados disponíveis para futuras comparações durante o processo de desenvolvimento de novos materiais. Dentre os ésteres estudados, o etil butirato, doravante EB, figura em muitos estudos o que condiz com as conclusões recentes de PEREIRA *et al.* (2006) que classificou-o como sendo o segundo de maior frequência em soluções nos estudos experimentais, sendo o primeiro o etil acetato. O levantamento demonstra, ainda, a predominância de estudos com misturas binárias. Para as simulações de processo realizadas nesta tese o PDMS e POMS foram estudados e a recuperação do etil butirato a partir de solução aquosa foi avaliada. Definiu-se o composto de estudo com base no panorama

observado nos trabalhos de pervaporação e também devido à importância no suco de estudo. As simulações com POMS demandaram trabalho preditivo de propriedades do polímero para viabilizar a avaliação do processo pervaporativo conforme etapa que será descrita no Capítulo IV. Empregou-se os resultados do trabalho experimental de SAMPRANPIBOON *et al.* (2000) para comparações com os dados simulados apresentados no Capítulo V.

## **II.2. Suco de Laranja e Processos de Separação na Produção de Aromas**

A indústria brasileira de suco de laranja ocupa posição de destaque no cenário mundial sendo de grande importância para a balança comercial do país. Em 2005, Brasil e Estados Unidos exportaram 89% do suco de laranja do mundo dos quais 83% foram exportações brasileiras. A produção mundial foi de 2,4 milhões de toneladas. No Brasil, 80% das frutas colhidas são destinadas à indústria. Na produção de laranja mundial as lavouras brasileiras são responsáveis por 30%, quanto ao suco o número alcança 59% do mercado (Tetra Pak, 1998; Neves e Jank, 2006). Com relação à indústria de aromas, conforme estudos realizados pela consultoria THE FREEDONIA GROUP (2004), a demanda global por aromas e fragâncias cresce aproximadamente a uma taxa de 5% ao ano. Historicamente a demanda por aromas é dominada pela Europa Ocidental, Estados Unidos e Japão. Estima-se para 2007 um mercado de US\$ 6 bilhões nos Estados Unidos.

### **II.2.1. Suco de Laranja**

A faixa de recuperação de suco extraído da fruta pode variar entre 40-60% em peso dependendo da variedade da fruta e do clima da região. Durante a extração de suco, é recuperado o óleo da casca. Os componentes voláteis são recuperados na etapa de evaporação para concentração. O material restante é composto por polpa, “core” (bagaço, sementes, e membranas), e casca. Sólidos solúveis podem ser recuperados através de um processo de lavagem da polpa (“Pulp Wash”) e do core (“Core Wash”). O d-limoneno é recuperado no processo de evaporação do licor gerado na prensagem da casca. Os subprodutos auxiliam na maximização da viabilidade econômica desta indústria. É importante ressaltar que nenhuma parte da fruta é descartada. No grupo dos subprodutos: Polpa Pasteurizada; “Pulp Wash”; “Core Wash”; Óleo da Casca; Essências (Aquosa e

Oleosa); d – limoneno; Ração Animal (“Citrus Pulp Pellet”); Etanol proveniente da fermentação do licor concentrado gerado após o processo de recuperação do d-limonene; e há ainda a possibilidade da produção de Pectina (Nagy et. al., 1993; Tetra Pak, 1998). A Figura II.10 apresenta o rendimento para uma tonelada de laranja.

Após a extração, o suco de laranja é filtrado em Turbo Filtros para remoção de células (polpa); assim, estará pronto para a etapa de evaporação. Utiliza-se evaporador modelo TASTE (Thermally Accelerated Short-Time Evaporation), um evaporador “falling-film” de tubos verticais longos de passagem única, múltiplos efeitos/estágios, alta temperatura com baixo tempo de residência (8-10 minutos). O processamento do suco emprega calor para destruição de bactérias, inativação de enzimas e produção do suco concentrado. A qualidade do concentrado é fortemente influenciada pelas condições de temperatura, tempo de residência e nível de concentração (45-67°Brix).

O sistema de recuperação de essências é interligado ao primeiro estágio de evaporação. A concentração total dos compostos chave responsáveis pelo aroma da essência aquosa encontra-se nas faixas de 0,04% a 0,25% (acetaldeído) e 0,02% a 0,06% (ésteres/aldeídos), que tem papel importante no processo de reconstituição (diluição) do suco concentrado. Dentre os componentes mais importantes para avaliação da qualidade do suco estão os açúcares e ácidos, “flavor” (aroma e sabor), cor e vitamina C (Koseoglu, 1990; Nagy et. al., 1993; Tetra Pak, 1998).

Os componentes responsáveis pelo frescor do suco de laranja são sensíveis ao tratamento térmico. O suco sofre mudanças de composição que invariavelmente causam

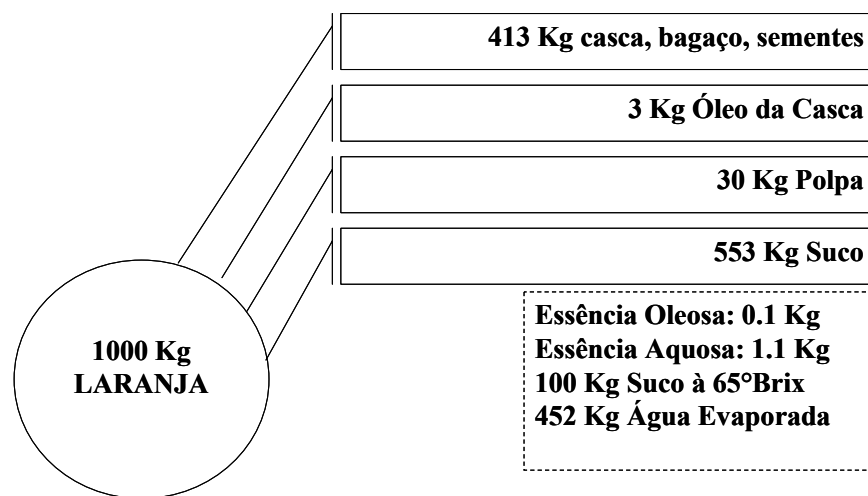


Figura II.10. Rendimento mássico aproximado laranja (Tetra Pak, 1998)

impacto negativo no “flavor” original (aroma + sabor). Os compostos primários considerados importantes para o “flavor” são os ésteres e aldeídos em sinergia com outros compostos da matriz (Nisperos-Carriedo and Shaw 1990, Shaw *et al.* 1993). Avaliação com análise multivariada de dados sensoriais e de composição química apontou o acetaldeído, etil-3-OH-hexanoato, valenceno, etil butirato, e etil caproato como os componentes de maior impacto sensorial no suco de laranja. Conforme o autor do estudo, BURGARD (1995), se somente um tivesse que ser apontado, o etil butirato seria classificado como o mais importante.

A concentração de compostos (aromas) empregando-se a pervaporação pode viabilizar maiores ganhos à indústria, que teria condições de comercializar uma fração de maior valor agregado, bem como reduzir gastos com energia com o emprego da OI.

## II.2.2 Processos de Separação na Produção de Aromas

Aromas podem ser classificados de diferentes formas, a mais comum é feita com base na origem dos compostos:

1. Aromas naturais;
2. Aromas naturais e artificiais;
3. Aromas artificiais.

A palavra “natural” é de grande importância para a indústria, como referência normalmente é aceita a definição FDA (U.S. Food and Drug Administration). Porém para a indústria européia, as normas são estabelecidas pela “International Organization of the Flavor Industry (IOFI)”. Outra forma de descrever as classes de aroma é a seguinte:

1. Artificial;
2. FEMA/GRAS (“Generally Regarded as Safe”);
3. “with Other Natural Flavor” (WONF));
4. “Natural Flavor Blend” (NFB);
5. Processado;
6. Proveniente de Fermentação/Biotecnologia.

As fontes naturais empregadas para obtenção de aromas são (a) óleos essenciais e óleos diterpenados, (b) resinas oleosas, (c) extratos sólidos e líquidos, (d) extratos de frutas, sucos concentrados, e essências de sucos, (e) destilados. Há, ainda, outras estratégias e fontes empregadas em escala mais discreta, isolamento de compostos-chaves de óleos essenciais, combinação de óleos essenciais e extratos especiais, produtos de fermentação e modificação de enzimas, produtos de hidrólise e reações de Maillard, e ésteres preparados naturalmente (Ojha *et al.*, 1995).

Mudanças indesejáveis na composição do aroma podem ser minimizadas ou evitadas com diferentes técnicas. KARLSSON *et al.* (1998) dividiram aspectos fundamentais deste tema em três partes:

1. Como diversos compostos de aromas “perdidos” normalmente se encontram em outras correntes do processo, técnicas seletivas podem ser empregadas para recuperar estes compostos;
2. Em muitos casos, é possível prevenir a perda de aromas recuperando-os antes do processo que ocasiona a perda;
3. Casos em que as perdas ocorrem devido ao “design” do processo, melhorias no “design” ou substituição da tecnologia devem ser perseguidas.

A abordagem (1) apresenta a vantagem de somente aromas realmente perdidos durante o processamento serem submetidos ao processo de recuperação, e não toda a

mistura complexa considerada na situação (2). Porém, a grande vantagem de remoção (2) é evidente, a não exposição térmica. Comentários sobre a concentração de aromas foram mencionados no decorrer deste capítulo. É importante enfatizar que o termo “aroma concentrado/enriquecido” usualmente significa que o aroma foi separado e concentrado 100-200 vezes ou mais, com relação à corrente de entrada. Os processos de separação que podem ser encontrados em operação na indústria de aromas são: (a) Extração: líquido-líquido e líquido-sólido; (b) Destilação: “flash”; fracionamento; arraste de vapor; e molecular; (c) Filtração: remoção de material insolúvel das frações; (d) PSM: concentração ou fracionamento; (e) Centrifugação; (e) Adsorção; e (f) Separação com coluna cromatográfica; (g) Extração com Fluido Supercrítico (SFE) (Ojha, 1995; Karlsson, 1998).

#### II.2.2.1. Coeficientes de atividade dos aromas de sucos de frutas

O coeficiente de atividade tem sido considerado a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) para os compostos de aroma dos sucos. Enquanto para alguns compostos orgânicos encontram-se facilmente informações sobre coeficientes de atividade ( $\gamma^\infty$ ), dados para aromas em misturas aquosas são escassos. Estes coeficientes podem ser obtidos experimentalmente ou através de métodos termodinâmicos de estimativa.

Diversos modelos têm sido propostos para estimativa de coeficientes de atividade. CARELLI *et al.* (1991) compararam dados de coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) experimentalmente para compostos de maçã com os valores calculados com os modelos de Wilson, NRTL, e UNIQUAC. Nas aplicações relacionadas à engenharia de alimentos, o método de contribuição de grupos UNIFAC, em geral, tem sido aceito (Lozano, 2006).

Os coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) para álcoois, ésteres, e aldeídos aumentam com o comprimento da cadeia carbônica, particularmente no caso dos álcoois e ésteres. A temperatura também tem influência para alguns álcoois e ésteres, os valores aumentam com o incremento de temperatura. Por outro lado,  $\gamma^\infty$  permanece praticamente constante para etil butirato, butil acetato, etil isobutirato, e butanol na faixa de temperatura (298,18K-337,93K). Estudos comparativos de solução modelo aquosa e solução modelo aquosa com açúcares e ácidos indicaram uma tendência de aumento no  $\gamma^\infty$  na solução com



açúcares e ácidos, o que gera a expectativa de maiores valores de  $\gamma^\infty$  no suco de maçã (Carelli *et al.*, 1991; Lozano, 2006).

Nos estudos com pervaporação disponíveis na literatura os autores normalmente estimam (ex. UNIFAC) os valores de  $\gamma^\infty$  a determinada condição de temperatura e pressão e consideram o valor constante para os cálculos termodinâmicos assumindo como valor para o solvente (água) como sendo 1. Para o etil butirato, na literatura são descritos valores experimentais (ELV) como, 1132 (298,18 K), 1202 (308,37 K), 1252 (323,09 K), 1233 (329,65 K), 1121 (338,29 K) (Carelli *et al.* 1991; Voutsas *et al.*, 2001). O software PERVAP possui rotina UNIFAC para estimativa do coeficiente de atividade nas diferentes condições de processo, deste modo, neste trabalho, não se adotou a estratégia do coeficiente de atividade constante. Estimou-se os coeficientes de atividade utilizando-se os parâmetros UNIFAC disponíveis na literatura para ELV (Reid *et al.*, 1987) e ELL (Magnussen, 1981). Os parâmetros UNIFAC (ELV) propostos por BASTOS *et al.*, 1988 para estimativa de coeficientes de atividade a diluição infinita também foram avaliados. AZNAR *et al.* (1998) compararam o método UNIFAC-ELL proposto por MAGNUSSEN (1981) ao UNIFAC-Dortmund e relataram superioridade do método UNIFAC-ELL para predições em misturas ternárias LLL.

### II.3. CONCLUSÃO

Os conceitos teóricos abordados não foram descritos no intuito de exaurir todos os pontos relacionados aos PSM, porém diversas referências com especificidades teóricas de cada PSM não tratados neste documento podem ser encontradas no Capítulo VII. Maiores detalhes foram apresentados com relação aos processos empregados no estudo conduzido nesta tese.

O levantamento bibliográfico proporciona uma visão das diversas áreas de aplicação e estudos com estes processos de separação. No que concerne à área alimentícia observa-se um grande número de trabalhos publicados na área de bebidas e sucos com enfoque na melhoria da qualidade e eficiência energética.

A OI tem sido estudada para uma grande diversidade de sucos de frutas. As membranas de poliamida têm sido largamente empregadas com apelo de melhor desempenho quando comparadas as de acetato de celulose. Há grande interesse na minimização de perdas de aromas durante o processo de concentração destas correntes, seja de forma tradicional (evaporação) ou avançada (PSM). Estratégias de pré-tratamento com UF, MF e tratamento enzimático têm sido usadas antes do processo de OI no intuito de viabilizar ou mesmo melhorar o desempenho do processo. Os estudos são conduzidos em sua maioria em escala laboratorial com diferentes módulos e condições de operação. Nem sempre há dados completos das membranas ou mesmo de operações unitárias. Com base neste cenário, propôs-se nesta tese, estudar em escala piloto, a retenção de aromas durante a concentração de suco de laranja com membrana de poliamida. O suco de laranja foi escolhido para o estudo, tendo em vista a importância sócio-econômica deste produto para o cenário nacional. A proposta foi avaliar a retenção de aromas e os fluxos de permeação durante o processo de concentração por OI operando a temperaturas reais de correntes industriais sem pré-tratamentos, PSM ou enzimático.

O levantamento bibliográfico relacionado à PV demonstra o potencial da tecnologia para recuperação de compostos a partir de misturas diluídas. Os compostos de aromas enquadram-se neste tópico. A modelagem e simulação com predição de propriedades para este processo compõem uma valiosa ferramenta para direções relacionadas a desempenho de processo antes da realização de experimentos ou mesmo ajustes de condições industriais de operação. O modelo matemático apresentado demonstrou resultados promissores em aplicações preliminares (Etanol/Água) que encorajaram estudos de outros sistemas. Com base neste cenário, decidiu-se estudar a simulação da PV para recuperação do etil butirato empregando-se a membrana mais usada nos estudos experimentais (PDMS), e uma segunda membrana (POMS) que também tivesse dados disponíveis na literatura. Além disso, a tarefa de incrementar a característica preditiva do simulador foi incluída no escopo da tese, tendo como foco a obtenção de propriedades de membranas com métodos de contribuição de grupos.

## **CAPÍTULO III**

### **EXPERIMENTOS COM OSMOSE INVERSA**

Neste capítulo, são apresentados os seguintes tópicos: metodologia experimental adotada para o processo de concentração do suco de laranja empregando-se planta piloto de osmose inversa com membranas espirais; o descritivo dos aspectos gerais relacionados às metodologias analíticas bem como a avaliação do desempenho da membrana de poliamida na retenção de aromas.

### III.1 MATERIAIS E MÉTODOS

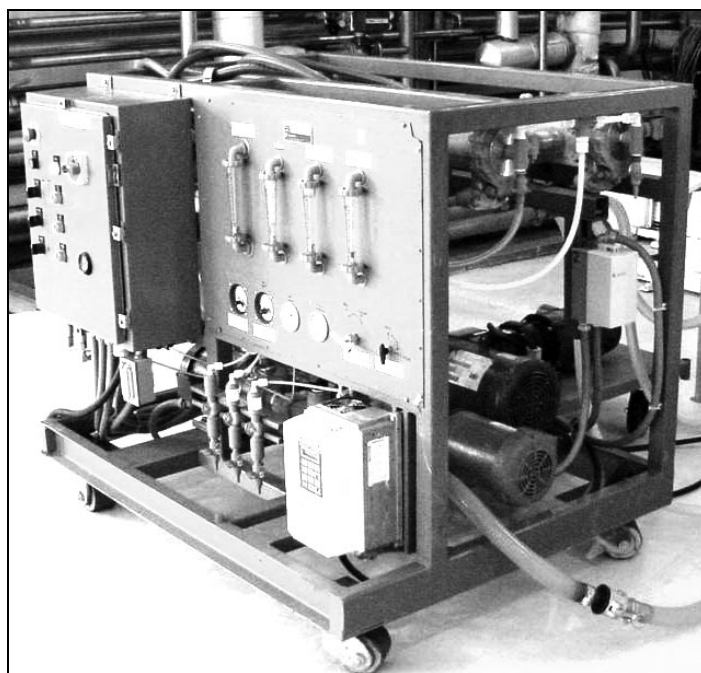
#### III.1.1 Osmose Inversa (OI)

##### *MATÉRIA PRIMA DA ALIMENTAÇÃO DO SISTEMA PILOTO:*

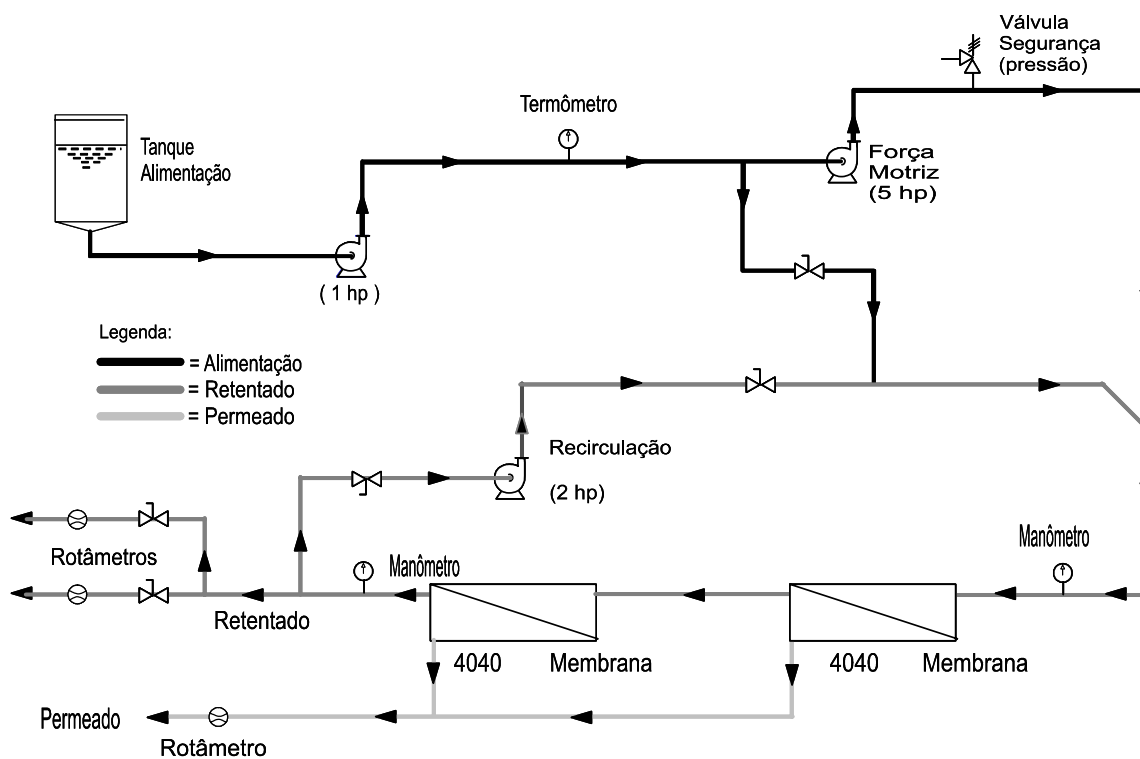
Empregou-se suco de laranja (*Citrus Sinensis*) fresco, SSOJ (“Single Strength Orange Juice”), captado diretamente do processo em planta industrial localizada no estado de São Paulo. Na ocasião dos experimentos estava sendo processada uma mistura de frutas compostas pelas variedades Pera/Natal/Valencia. A corrente foi obtida a partir de extratora de suco típica empregada pela indústria brasileira (FMC FoodTech, Araraquara, Brasil). Esta operação de extração separa a fruta em quatro partes – suco com polpa, casca, core (bagaço, sementes e polpa) e emulsão de óleo da casca. Após a extração, o suco com polpa (células) passou por um Turbo-Filtro (MECAT, Bebedouro, Brasil) para remoção das células, operação cotidiana na indústria. Tipicamente, o teor de partículas suspensas sedimentáveis (“sinking pulp”) no suco após a turbo-filtração atinge teores de 12%; uma etapa de centrifugação é empregada para reduzir este resultado a níveis compatíveis com expectativas de mercado (faixa usual: 1-10%). Após a centrifugação o suco é bombeado para os tanques de alimentação dos evaporadores “falling film” tipo TASTE (Tetra Pak, 1998). O suco usado para enchimento do tanque de alimentação OI foi retirado de um dos tanques de alimentação dos evaporadores. Não se realizou operação de pasteurização ou mesmo tratamento enzimático prévio no tanque de alimentação do sistema OI. A temperatura da alimentação foi condicionada à condição operacional da rotina industrial.

##### *PLANTA PILOTO OI:*

Utilizou-se uma planta piloto DESAL (GE Osmonics, Minnetonka, EUA), modelo 4040 Recirc. O sistema operou de modo contínuo (“feed and bleed”). Controlou-se a concentração com base na relação dos valores de leituras das vazões (L/h) de retentado e permeado nos rotâmetros da planta piloto. Na Figura III.1 apresenta-se foto da planta piloto e o fluxograma operacional está ilustrado na Figura III.2. Operou-se com vazão média de alimentação de 4 L/min. (suco de laranja).



**Figura III.1.** Planta piloto empregada nos experimentos (Osmonics, 2002).



**Figura III.2.** Fluxograma da planta piloto OI (Osmonics, 2002).

#### *MEMBRANA:*

As avaliações foram realizadas com membranas de 4 polegadas de diâmetro por 40 de comprimento (Dow Química, EUA) com as seguintes características : (a) Área: 7,6 m<sup>2</sup>, (b) Poliamida, (c) Temperatura Máxima de Operação: 45°C, (d) Pressão Máxima de Operação: 595 psi, (e) Faixa de pH (operação contínua): 2-11, (f) Faixa de pH (operação de limpeza): 1-12, (g) Tolerância a Cloro Livre: < 0,1 ppm, (h) Rejeição de sal: 99%, (i) espaçadores tipo “diamond”. A membrana é composta por três camadas: suporte de poliéster, camada microporosa de polisulfona e camada seletiva de poliamida sendo as espessuras, 120 µm, 40 µm e 0,2 µm, respectivamente. Todos os dados foram extraídos da ficha técnica disponibilizada pelo fabricante.

Para a limpeza das membranas (CIP-“Clean in Place”) adotou-se solução caústica conforme segue: Enxágüe usando permeado da planta piloto; recirculação de solução de NaOH (0,1%) pH 11-11,5; Temperatura 40°C, durante 30 minutos; (c) Enxágüe final com permeado da planta piloto.

#### *CÁLCULOS PARA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO:*

Durante o trabalho efetuaram-se cálculos de retenção de acetaldeído, metanol, etanol, sólidos solúveis e ácidos conforme equação II.8. Com os dados de pressão na entrada ( $P_e$ ) e saída ( $P_s$ ) das membranas calculou-se o gradiente de pressão na membrana ou pressão transmembrana ( $PTM=(P_e+P_s)/2$ ). Conceitos clássicos de estatística, desvio padrão (DP), desvio padrão relativo ( $DPR=DP/\bar{x}$ ) e média ( $\bar{x}$ ), foram aplicados aos dados. Foram realizados 4 experimentos tendo como objetivo de concentração 20°Brix, considerando-se hipótese de um brix típico para o suco de 10°Brix (1 L) o objetivo equivale a remoção aproximada de 55% de água (Obtenção: 0,5 L de suco a 20°Brix).

### **III.1.2 Química Analítica**

Durante a operação da planta piloto, monitorou-se a porcentagem de sólidos solúveis (Brix) na alimentação, permeado, e retentado. Esta prática possibilitou correções de desvios operacionais no processo e, conseqüentemente, melhor estabilidade no brix de estudo. Os dados foram usados na construção de gráficos que serão apresentados neste

capítulo. A escala brix para o suco de laranja não inclui somente açúcares dissolvidos, mas sim o valor global de sólidos dissolvidos. Com o processo estável foram coletadas amostras das três correntes para avaliação do perfil analítico empregando-se metodologias cotidianas da indústria de suco de laranja e GC-FID conforme segue:

#### *ANÁLISE DE AROMAS:*

(a) % Óleo (v/v): Na indústria de suco de laranja a concentração de óleo é normalizada ao composto de maior concentração (>90%), o d-limonene. A determinação da concentração de óleo foi realizada através do método Scott, um método cujo princípio é baseado na reação entre o d-limoneno e brometo. (b) *Compostos específicos*: Para análise específica do acetaldeído, metanol e etanol, empregou-se a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). Este protocolo é empregado nas plantas do Brasil e dos Estados Unidos para situações específicas de monitoramento de aromas em linha de processamento, embora os álcoois mencionados não tenham relevância na composição do aroma, eles devem ser considerados como importantes solventes para outras moléculas de aroma (Moshonas and Shaw, 1987, 1990, 1994). As propriedades do acetaldeído e álcoois são apresentadas na Tabela III.1.

- Preparo da Amostra GC: 5,0 mL suco + 5,0 mL acetonitrila; filtragem com filtro seringa 0,45µm; injeção de 1 µL. Usada padronização externa.
- GC-FID: Cromatógrafo HP-6890 (Agilent, EUA) equipado com coluna HP-Innowax (Agilent, EUA) de 60 metros, 320 µm de diâmetro, espessura de filme de 0,25µm; modo de injeção split 1:15; Hélio como gás de arraste (1,9 mL/minuto); temperatura no injetor 160°C, temperatura no detector 230°C e pressão 15 psi; rampa de temperatura iniciando em 40°C (6 minutos) incremento de 10°C até 80°C permanecendo 1 minuto.

#### *ANÁLISES TÍPICAS DE CONTROLE DE QUALIDADE NA INDÚSTRIA:*

(a) *Análise do brix corrigido*: existem outras substâncias dissolvidas no suco de laranja que influenciam nas medições de sólidos solúveis. Assim, a concentração de ácidos, a segunda classe de componentes dissolvidos mais abundante, é frequentemente medida e

uma correção na leitura refratométrica é realizada. Os valores de brix obtidos nestas análises foram realizados nos cálculos de desempenho da membrana;

**Tabela III.1** – Informações sobre Acetaldeído, Metanol e Etanol (Windholz *et al.*, 1983)

Composto	Acetaldeído	Metanol	Etanol
CAS N°	75-07-0	67-56-1	64-17-5
Fórmula	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>4</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
Peso Molecular	44,05 g/mol	32,04 g/mol	46,07 g/mol
Ponto de Ebulição	20,2°C (1 atm)	64,6°C (1 atm)	78,3°C (1 atm)
Densidade (20°C)	0,780 g/cm <sup>3</sup>	0,790 g/cm <sup>3</sup>	0,793 g/cm <sup>3</sup>
P. Vapor (20°C)	0,99 atm	0,13 atm	0,054 atm

(b) *Acidez total do suco (%)*: O ácido cítrico é o ácido majoritário no suco de laranja e em menor concentração encontra-se o ácido málico (≈10%). Os métodos oficiais de análise ignoram diferenças entre estes ácidos e uma única titulação é realizada, considerando o resultado como se todo o ácido presente fosse ácido cítrico. A acidez foi medida titulando-se o suco com solução de NaOH, a faixa de pH entre 8,1 e 8,2 foi considerada para o final da titulação conforme descrito na literatura. Os resultados foram reportados em % ácido em peso, porém algumas indústrias usam gramas de ácido cítrico por 100 gramas de suco;

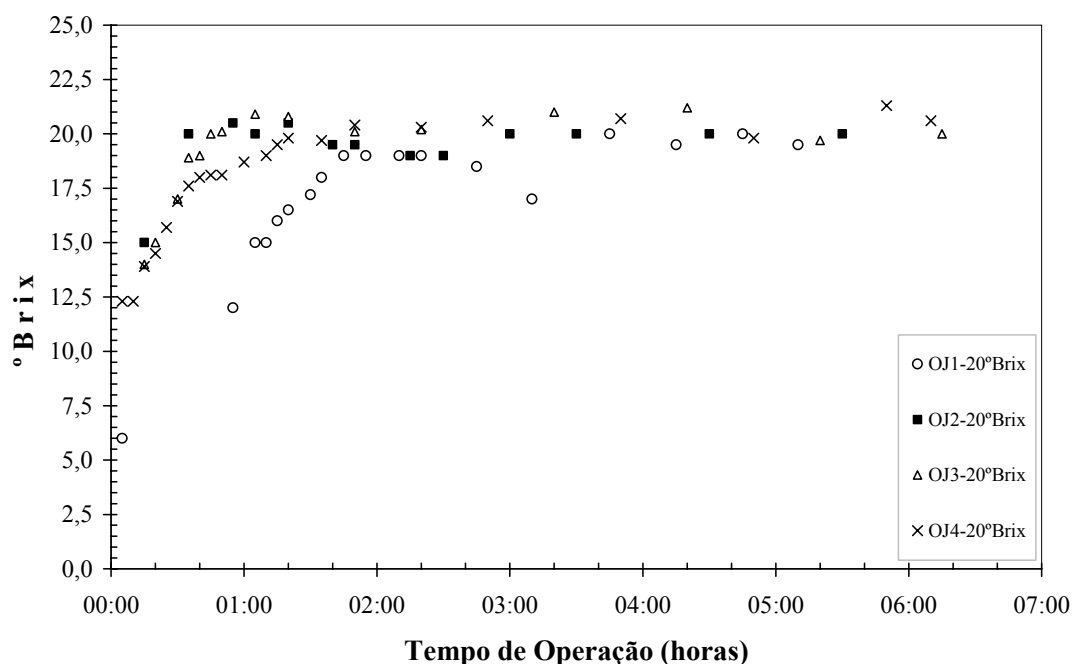
(c) *%Polpa*: Os sólidos suspensos ou polpa são importantes contribuintes para a desejável aparência opaca nos sucos. Estas pequenas partículas são tecnicamente denominadas “sinking pulp”. Para obtenção da % Polpa, a amostra é centrifugada em tubos de 50 mL, graduados, por 10 minutos a 350 g, e temperatura ambiente. A quantidade sedimentada em um tubo é multiplicada por 2 e o resultado expresso em % volume. Todas as metodologias analíticas aqui apresentadas de forma resumida estão disponíveis na literatura (Redd et al., 1994; Kimball, 1999).



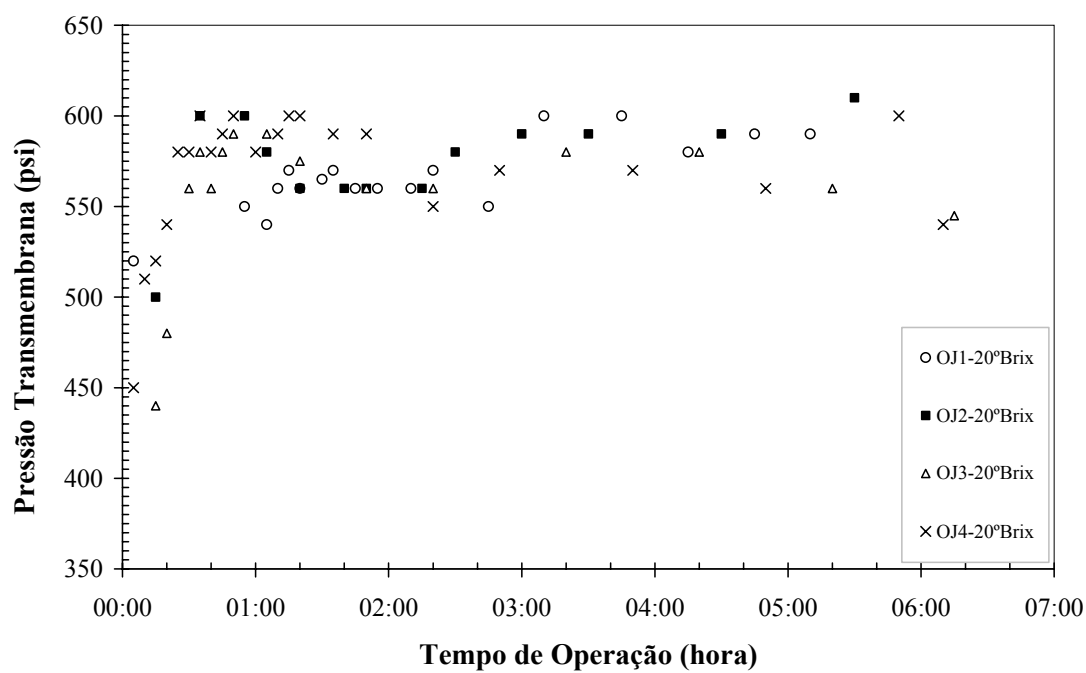
### III.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos apresentam-se codificados com as letras OJ seguidas de números. No primeiro (OJ1) e no último (OJ4) experimento enfrentou-se o problema da diluição da corrente de alimentação devido à captação de residual de água de enxágüe remanescente na linha de suco. Em alguns momentos da operação atingiu-se o valor mínimo de 4 °Brix. Porém, este desvio não foi impeditivo para continuação do experimento. As relações de fluxo foram ajustadas neste período de oscilação de modo a viabilizar o objetivo (20°Brix). Para os demais experimentos os valores de concentração na alimentação mantiveram valor típico do suco de laranja (9,5 a 12,4°Brix). Os perfis de brix são apresentados na Figura III.3. O comportamento da pressão transmembrana é apresentado na Figura III.4 em psi, unidade de leitura nos manômetros da planta piloto (100 psi = 689 kPa = 7 atm). Os fluxos de permeado podem ser observados na Figura III.5.

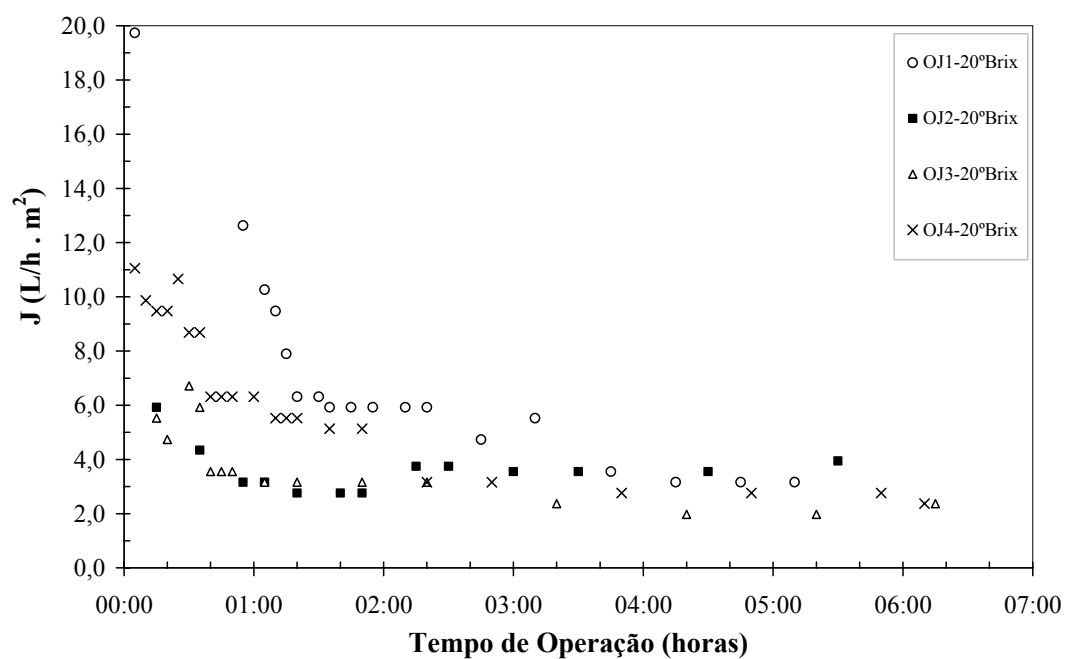
Os experimentos OJ2, OJ3 e OJ4 apresentaram um comportamento de operação mais estável do que o OJ1. As variações observadas em OJ1 são decorrentes do período de familiarização com a operação da planta piloto. Os valores de concentração foram mantidos em patamares satisfatórios e condizentes com o objetivo. Com base nas médias obtidas



**Figura III.3.** Comportamento do perfil de brix durante o processo de concentração OI



**Figura III.4.** Pressão Transmembrana (PTM) durante o ciclo de concentração.



**Figura III.5.** Fluxos de permeado durante o processo de concentração.

para os experimentos é possível constatar uma leve variação na PTM. Tendo como referência os extremos OJ1 e OJ4, a pressão apresentou leve variação de 4%. Podendo-se considerar uma faixa global de operação entre 525 (35 atm) -600 psi (41 atm), 12,5% de oscilação. Na Tabela III.2, apresenta-se o resumo das variáveis de processo para os experimentos realizados, onde “n” indica o número de pontos considerados para os cálculos estatísticos. Analisando-se a faixa de trabalho do experimento OJ5 em conjunto com a média e desvio padrão de fluxo, é possível observar um desempenho superior aos demais experimentos possivelmente causado por melhor execução do procedimento de limpeza no experimento anterior. Com relação às temperaturas, os experimentos foram avaliados a partir da primeira hora de estabilidade do processo, exceto OJ1, o qual foi avaliado a partir de 3:45 minutos quando operava-se com concentrações conforme expectativa. Esta variável oscilou conforme valores cotidianos do processo industrial. Observando-se a Figura III.5, é possível constatar a ocorrência de incrustação (“fouling”) na parede da membrana tendo em vista que o fluxo sofre decréscimo no decorrer do ciclo. Embora aspectos relacionados à polarização de concentração não estivessem evidentes, é importante enfatizar que melhorias na turbulência nos canais de alimentação com a substituição de espaçadores e/ou incremento na velocidade de fluxo, podem proporcionar melhoria de desempenho obtendo-se maiores fluxos. A outra alternativa demandaria redimensionamento do sistema de bombeamento e consequentemente, maior consumo de energia. Além disso, se somente esta estratégia fosse adotada neste estudo de caso, o risco de rompimento da membrana aumentaria, tendo em vista que já com o sistema de bombeamento usado as pressões atingiram patamares próximos ao máximo recomendado pelo fabricante da membrana.

Foram analisadas 9 amostras para avaliação do desempenho da membrana com relação à retenção dos sólidos solúveis, acidez, polpa, acetaldeído, metanol, etanol e óleo. O resumo analítico e os valores de retenção são apresentados na Tabela III.3. Na Figura III.6 apresenta-se um perfil cromatográfico (GC-FID) típico obtido durante as análises das amostras de suco e permeado. Os valores de retenção para sólidos solúveis, acidez, e polpa foram considerados satisfatórios. Com relação a retenção de aromas, acetaldeído (6,8 – 8,1%), metanol (2,0 -9,2%) e etanol (3,2 – 6,4%), os valores são insatisfatórios nas condições de operação empregadas. Não é desejável a perda de aromas em uma possível etapa de pré-concentração, ainda que a possível obtenção de ganhos energéticos seja

comprovada. O controle de sólidos suspensos na alimentação é crucial para viabilização da abordagem adotada neste estudo. Valores de “sinking pulp” (material celulósico) acima de 10% podem inviabilizar a pré-concentração devido a incrementos de viscosidade e favorecimento de “fouling” e polarização de concentração. O tratamento do suco adotado como rotina nas plantas brasileiras (turbo-filtração e centrifugação) seria o mínimo recomendado para o caso estudado, no caso das plantas americanas estudos específicos necessitam ser feitos tendo em vista que há nuances de tratamento pós-extração de suco.

Supondo-se um cenário onde os aromas tivessem sido retidos de forma satisfatória, é possível uma análise dos fluxos de forma isolada. O valor mais promissor obtido foi para o experimento OJ4 (4,2 L/h.m<sup>2</sup>), valor aproximadamente 3,5 vezes menor do considerado usual para uma possível validação de viabilidade econômica, 15 L/h.m<sup>2</sup> (Medina e Garcia III, 1988). O fator econômico é um ponto extremamente relativo, ou seja, haveria possibilidade de o mercado pagar por um produto “premium” gerado a partir de um processo mais oneroso, porém não é nesta direção que os dados obtidos para a membrana de estudo sinalizaram.

A possibilidade da aplicação de enzimas pode ser considerada com salvaguardas, tendo como ponto de atenção o estudo da dosagem adequada e rigoroso controle nas dosagens no processo com objetivo de se evitar desvios na qualidade do produto que inviabilizem a comercialização. Estudos disponíveis na literatura aplicando a estratégia da despectinização demonstraram inicialmente que se obtém um ganho de 15% no desempenho de permeação, porém no decorrer dos ciclos houve diminuição do fluxo explicado pelo incremento na pressão osmótica causado pela solubilização de pectinas. Os autores, reportam ainda que o fluxo não foi significativamente diferente entre os sucos de laranja, tratado e não-tratado com enzimas, porém o uso de enzimas minimizou a formação da camada de pectina, o que facilitou a limpeza da membrana (Medina e Garcia III, 1988; Girard e Fukumoto, 2000).

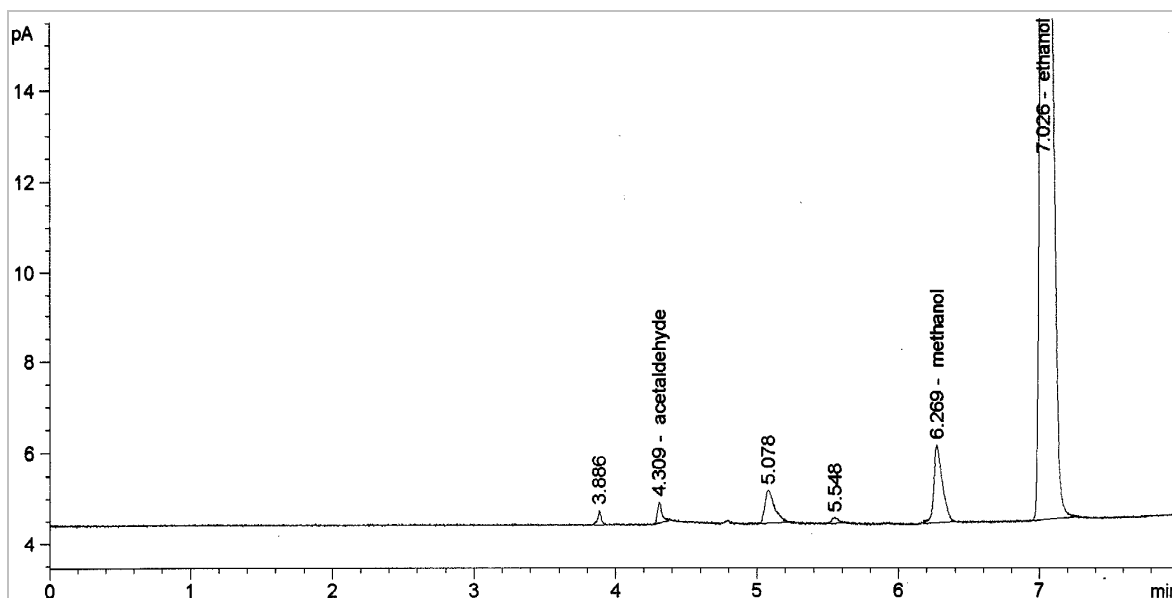
No estudo de CHOW *et al.* (1991) observou-se que durante a recuperação de aromas com membranas de poliamida houve incrementos de recuperação no retentado com o aumento de pressão (35 – 50 bar = 507 – 725 psi). O impacto da temperatura dependerá

**Tabela III.2.** Resumo dos parâmetros operacionais e das variáveis de processo da planta piloto.

Experimentos	Estatística: Processo Estável	Temperatura  (°C)	TMP  (psi)	Fluxo Permeado  J (L/h . m <sup>2</sup> )	Concentração		Fator Concentração  Brix Alim./ Retent.
					Alimentação  (°Brix)	Retentado  (°Brix)	
XLE OJ1	Média	37,8	580	3,3	8,9	19,8	2,2
Set up: 20°Brix	DP	0,0	8	0,2	0,3	0,3	-
<i>Operação (h:m): 05:10</i>	DPR(%)	0,0	1	6,1	2,8	1,5	-
n=4	Faixa	37,8	570	3,2	8,5	19,5	-
		37,8	590	3,6	9,0	20,0	-
XLE OJ2	Média	32,9	568	3,4	10,9	19,8	1,8
Set up: 20°Brix	DP	0,8	18	0,5	0,3	0,5	-
<i>Operação (h:m): 05:30</i>	DPR(%)	2,4	3	13,6	2,9	2,5	-
n=10	Faixa	32,2	550	2,8	10,0	19,0	-
		33,9	600	3,9	11,0	20,5	-
XLE OJ3	Média	32,1	557	2,7	12,4	20,5	1,7
Set up: 20°Brix	DP	0,3	15	0,5	0,5	0,6	-
<i>Operação (h:m): 06:15</i>	DPR(%)	0,8	3	20,6	4,4	2,7	-
n=8	Faixa	31,7	533	2,0	11,9	19,7	-
		32,2	579	3,2	13,0	21,2	-
XLE OJ4	Média	32,7	566	4,2	9,1	20,0	2,2
Set up: 20°Brix	DP	0,4	20	1,5	1,8	0,8	-
<i>Operação (h:min): 06:10</i>	DPR(%)	1,3	4	34,8	19,2	3,8	-
n=12	Faixa	32,2	528	2,4	7,2	18,7	-
		33,3	588	6,3	11,3	21,3	-

**Tabela III.3.** Resumo analítico das amostras coletadas para avaliação de desempenho da membrana.

Experimentos	Amostras	Brix		Acidez (%)		"Sinking Pulp" (%)		Aromas							
								Óleo (%)		Acetaldeído (mg/L)		Metanol (mg/L)		Etanol (mg/L)	
		Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
<b>OJ1</b>	Alimentação	6,8	2,2	0,467	0,133	1,0	0,5	0,040	0,007	5,7	1,2	19,6	2,6	464,1	75,0
	Retentado	19,3	0,4	1,313	0,025	3,3	1,2	0,086	0,005	5,5	1,6	19,0	3,6	426,2	101,7
	Permeado	0,1	0,1	0,007	0,001	0,0	0,0	0,000	0,000	5,2	1,0	18,3	2,3	434,5	72,2
	<b>Retenção (%)</b>	<b>99,2</b>	<b>0,7</b>	<b>98,4</b>	<b>0,2</b>	<b>100,0</b>	<b>0,0</b>	<b>100,0</b>	<b>0,000</b>	<b>7,8</b>	<b>3,1</b>	<b>6,6</b>	<b>2,5</b>	<b>6,4</b>	<b>1,8</b>
<b>OJ2</b>	Alimentação	12,1	0,8	0,940	0,003	2,5	0,7	0,067	0,004	8,2	1,1	38,6	6,7	660,8	88,6
	Retentado	20,9	0,5	1,590	0,088	5,5	0,7	0,105	0,015	8,3	1,3	46,3	2,3	591,0	61,6
	Permeado	0,1	0,0	0,010	0,002	0,0	0,0	0,001	0,000	7,7	1,2	35,0	5,6	640,0	90,2
	<b>Retenção (%)</b>	<b>99,1</b>	<b>0,1</b>	<b>99,0</b>	<b>0,2</b>	<b>100,0</b>	<b>0,0</b>	<b>97,9</b>	<b>0,3</b>	<b>6,8</b>	<b>1,8</b>	<b>9,2</b>	<b>1,3</b>	<b>3,2</b>	<b>0,7</b>
<b>OJ3</b>	Alimentação	12,4	0,4	0,805	0,021	10,0	0,0	0,084	0,004	8,2	1,1	36,0	5,9	832,6	98,5
	Retentado	20,3	0,0	1,274	0,048	12,0	0,0	0,112	0,028	9,4	0,8	43,9	0,5	775,8	11,1
	Permeado	0,0	0,0	0,009	0,002	0,0	0,0	0,001	0,001	7,6	0,9	35,3	5,9	802,7	103,1
	<b>Retenção (%)</b>	<b>99,7</b>	<b>0,0</b>	<b>98,8</b>	<b>0,3</b>	<b>100,0</b>	<b>0,0</b>	<b>99,3</b>	<b>1,0</b>	<b>7,3</b>	<b>0,8</b>	<b>2,0</b>	<b>0,3</b>	<b>3,6</b>	<b>1,0</b>
<b>OJ4</b>	Alimentação	9,5	2,8	0,650	0,170	4,6	4,8	0,056	0,027	6,8	0,6	25,7	0,7	635,7	141,1
	Retentado	20,1	0,2	1,385	0,035	8,0	5,7	0,094	0,027	7,3	0,5	23,2	2,5	564,5	103,7
	Permeado	0,0	0,0	0,006	0,002	0,0	0,0	0,000	0,001	6,2	0,6	23,7	1,0	595,7	130,0
	<b>Retenção (%)</b>	<b>100,0</b>	<b>0,0</b>	<b>99,0</b>	<b>0,5</b>	<b>100,0</b>	<b>0,0</b>	<b>98,9</b>	<b>1,5</b>	<b>8,1</b>	<b>0,3</b>	<b>7,8</b>	<b>1,3</b>	<b>6,3</b>	<b>0,4</b>



**Figura III.6.** Cromatograma típico de uma amostra de suco.

dos voláteis estudados, por exemplo, o hexanal apresentou diminuição de recuperação no retentado de 41,7% para 29,2% com a variação da temperatura de 20°C para 40°C. No levantamento bibliográfico realizado não se localizou informações desta natureza para o acetaldeído, porém as expectativas de incremento drástico na retenção do acetaldeído, metanol, e etanol não são positivas, pois com possível redução da temperatura há grande possibilidade de piora no fluxo de permeação.

### III.3. CONCLUSÃO

A aplicação da OI na concentração de suco de frutas está em crescimento. Desenvolvimentos e estudos de aplicação com diferentes sucos de frutas e membranas são valiosos para que a fronteira laboratório/piloto seja ultrapassada rumo à aplicação em larga escala industrial. Nos experimentos realizados, observa-se, claramente, a capacidade de remoção de água da corrente de suco de laranja.

Os ensaios permitem concluir que a membrana espiral estudada não apresenta os atributos de processo e retenção que a classifiquem como promissora para a aplicação de

pré-concentração. Possivelmente, mudanças em medidas de espaçadores poderiam surtir efeito de melhoria no desempenho. Porém, com a persistência da permeação de aromas tal estratégia não seria justificável.

Em uma membrana com o mesmo cenário de fluxos, mas com melhor retenção de aromas, estudos com valores de concentração inferiores aos estudados que apresentem fluxos de permeação acima de  $15 \text{ L/h.m}^2$  poderiam ser uma possibilidade de viabilizar o processo. Como os ensaios foram conduzidos de forma direta, ou seja, concentrando-se diretamente do suco natural para  $20^\circ \text{Brix}$ , os fluxos não viabilizaram o processo (estágio único). Por outro lado, se fluxos maiores fossem obtidos em estágio preliminar de concentração, somente parte da água teria que ser removida no “loop” de recirculação do estágio final, situação que pode ser interessante mesmo com fluxos na ordem de  $4 \text{ L/h.m}^2$  ( $20^\circ \text{Brix}$ ).

Os experimentos possibilitaram compreender a complexidade da retenção de aromas durante o processamento de sucos e a necessidade de busca por alternativas para recuperação destes compostos de importância organoléptica e econômica. Sendo assim, outras membranas podem ser estudadas no intuito de se atingir o cenário satisfatório e, posteriormente, a otimização de processo e “scale up”. A concentração do suco de laranja a temperatura de saída das extratoras (ambiente) não demonstrou ser adequada para o objetivo desejado (retenção de aromas). Possivelmente, o resfriamento do suco será requerido.



## **CAPÍTULO IV**

### **PREDIÇÃO DE PARÂMETROS PARA CÁLCULO DA DIFUSIVIDADE**

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e os conceitos teóricos empregados na predição do coeficiente de difusão. Além disso, serão apresentados conceitos e resultados relativos à predição de propriedades de polímeros requeridas no modelo da difusividade estudado. Esta é uma contribuição relevante, considerando-se a melhoria na abrangência de aplicação do modelo preditivo do coeficiente de difusão sugerido por ALVAREZ (2005) a ser apresentado no Capítulo V. Melhoria proporcionada pela possibilidade de estudo do processo pervaporativo com outros polímeros tipicamente aplicados nos PSM. Como fechamento do capítulo, os valores dos coeficientes de atividades para a mistura binária de interesse são calculados a partir de diferentes tabelas de parâmetros (ELV,  $ELV^\infty$ , e ELL) para o método UNIFAC.

#### IV.1. CONCEITOS TEÓRICOS PARA PREDIÇÃO DA DIFUSIVIDADE

Dentre os vários modelos para predição da difusão em sistemas solvente/polímeros há um proposto por VRENTAS e DUDA (1977, 1979) baseado na teoria do volume livre associada ao uso do modelo termodinâmico de Flory-Huggins para descrição da difusividade e as interações neste sistema. Esta abordagem foi adotada por ALVAREZ (2005) durante o desenvolvimento do simulador PERVAP. Empregou-se a mesma metodologia de cálculos para esta tese, porém a predição de outras propriedades relacionadas à membrana polimérica de estudo foram demandadas.

Conforme a teoria do volume livre, um líquido possui o volume ocupado por suas próprias moléculas e os espaços vazios entre essas moléculas, que são denominados volume-livre. Somente a porção que é continuamente redistribuída por flutuações térmicas está disponível para o transporte molecular. Esta parte é denominada volume-livre de cavidades, enquanto o volume-livre remanescente é o volume-livre intersticial. O transporte molecular, nesta teoria, é governado pela probabilidade da ocorrência simultânea de duas condições: a primeira é a existência de um buraco de tamanho suficientemente grande e adjacente a uma molécula e a segunda, que a molécula possua energia suficiente para saltar para dentro dessa vaga vencendo as forças de atração mantidas entre a molécula e seus vizinhos. Assim, Vrentas e Duda, desenvolveram a expressão para o coeficiente de difusão binário entre o solvente/polímero (coeficiente de difusão do solvente no polímero),  $D_i^m$ ;

$$D_i^m = \frac{D_1 \rho_2 \hat{V}_2 \rho_1}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P} \quad (\text{IV.1})$$

onde o coeficiente de autodifusão do solvente,  $D_1$ , é expresso por:

$$D_1 = D_{01} \exp \left[ - \frac{\gamma (\omega_1 \hat{V}_1^* + \omega_2 \xi \hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FH}} \right] \quad (\text{IV.2})$$

Uma mudança proposta na teoria do volume-livre agregou o fator pré-exponencial,  $D_{0I}$ . Com base na expressão de Arrhenius,  $D_{0I}$ :

$$D_{0I} = D_0 \exp(-E/RT) \quad (IV.3)$$

Esta teoria assume que o volume específico parcial do polímero e do solvente é independente da concentração. Assim, a influência da mudança do volume na mistura é considerada desprezível. Enquanto o potencial químico do solvente na mistura é baseado na equação de Flory-Huggins (Flory, 1953):

$$\mu_I = \mu_I^0 + RT[\ln(1 - \phi_2) + \chi\phi_2^2 + \phi_2] \quad (IV.4)$$

onde o parâmetro de interação binária solvente/polímero,  $\chi$ , é assumido como constante, independente da temperatura e da concentração, para um determinado solvente/polímero. Substituindo esta última equação nas equações (IV.1) e (IV.2) tem-se a seguinte expressão para o coeficiente de difusão do solvente no polímero:

$$D_i^m = D_0(1 - \phi_1)^2(1 - 2\chi\phi_1) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\omega_1\hat{V}_1^* + \xi\omega_2\hat{V}_2^*}{\hat{V}_{FH}/\gamma}\right) \quad (IV.5)$$

onde:

$$\frac{\hat{V}_{FH}}{\gamma} = \frac{K_{11}}{\gamma}\omega_1(K_{21} - T_{g1} + T) + \frac{K_{12}}{\gamma}\omega_2(K_{22} - T_{g2} + T) \quad (IV.6)$$

$$\phi_1 = \frac{\varpi_1\hat{V}_1^o}{\varpi_1\hat{V}_1^o + \varpi_2\hat{V}_2^o} \quad (IV.7)$$

onde,  $D_0$  é um fator pré-exponencial;  $E$  é a energia crítica necessária que uma molécula necessita para vencer as forças de atração que a liga aos seus vizinhos;  $\gamma$  é um fator de sobreposição que é introduzido porque o mesmo volume-livre é avaliado para mais de uma molécula;  $\hat{V}_i^*$  é o volume específico crítico livre de buracos do componente  $i$  requerido para um salto;  $\omega_i$  é a fração mássica do componente  $i$  e  $\xi$  é a razão do volume molar da unidade de salto do solvente e da unidade de salto do polímero.  $K_{11}$  e  $K_{21}$  são os parâmetros do volume-livre para o solvente e  $K_{12}$  e  $K_{22}$  são os parâmetros para o polímero;  $\phi_i$  é a fração de volume do solvente;  $\chi$  é o parâmetro de interação entre o solvente/polímero;  $T_{gi}$  é a temperatura de transição vítrea do componente  $i$ ;  $T$ , é a temperatura absoluta e  $R$  é a constante dos gases,  $\hat{V}_1^0$  e  $\hat{V}_2^0$  são o volume específico do solvente e do polímero puros.

Um agrupamento destes parâmetros permite reduzir o seu número de 13 para 10 requeridos:  $K_{11}/\gamma$ ,  $K_{21}-T_{g1}$ ,  $K_{12}/\gamma$ ,  $K_{22}-T_{g2}$ ,  $\hat{V}_1^*$ ,  $\hat{V}_2^*$ ,  $\chi$ ,  $D_0$ ,  $E$  e  $\xi$ . Destes, 6 são propriedades dos componentes puros e devem ser estimados para correlacionar os dados de difusão. O parâmetro de interação entre o solvente e o polímero,  $\chi$ , pode ser estimado pela equação de Flory-Huggins ou predito pelo método da “Equação de Estado de Contribuição de Grupo do Fluido Reticulado” (Lee e Danner, 1996), o valor de  $\xi$ ,  $D_0$  e  $E$  podem ser estimados pelo método de Hong (1995).

#### IV.1.1. Estimativa do Volume Específico do Solvente

O volume específico do solvente pode ser estimado a partir da equação modificada de Rackett (Alvarez, 2005).

##### IV.1.1.1. Estimativa do Volume Específico do Polímero

Utilizou-se a equação proposta por Rodgers (1993) para o cálculo do volume específico segundo a seguinte relação:

$$\hat{V}_2^o = V(T) \left\{ 1 - C \ln \left[ 1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\} \quad (\text{IV.8})$$

onde  $V(T)$  e  $B(T)$  são funções dependentes da temperatura,  $P$  é a pressão,  $C$  é uma constante universal para todos os polímeros e igual a 0,0894. As funções  $V(T)$  e  $B(T)$  podem ser encontradas tabeladas para diferentes polímeros em Rodgers (1993).

#### IV.1.2. Método de Estimativa de Parâmetros do Volume-Livre

##### IV.1.2.1. Cálculo de $\hat{V}_1^*$ e $\hat{V}_2^*$

Os volumes críticos  $\hat{V}_1^*$  e  $\hat{V}_2^*$  podem ser estimados a partir do volume específico do solvente,  $\hat{V}_1^0(0)$ , e polímero,  $\hat{V}_2^0(0)$ , a 0 K pelas seguintes expressões:

$$\hat{V}_1^* = \hat{V}_1^0(0) \quad (\text{IV.9})$$

$$\hat{V}_2^* = \hat{V}_2^0(0) \quad (\text{IV.10})$$

HAWARD (1970) discutiu diferentes procedimentos para estimar o volume molar a 0K para polímeros e líquidos. No entanto, as estimativas mais adequadas para o cálculo de  $\hat{V}_1^0(0)$  e  $\hat{V}_2^0(0)$  podem ser obtidas a partir de métodos aditivos de constantes atômicas. Não será reproduzida na íntegra a tabela proposta no trabalho de HAWARD. Na seção de resultados serão apresentados os grupos e os valores dos parâmetros calculados para os grupos dos componentes estudados nesta tese são eles dois ésteres e um polímero: etil butirato, etil caproato, POMS, respectivamente.

##### IV.1.2.2. Cálculo de $K_{12}/\gamma$ e $K_{22}-T_{g2}$

Williams-Landel-Ferry (Williams et al., 1955) propuseram uma equação de viscosidade em função da temperatura, como:

$$\log\left(\frac{\eta_2(T)}{\eta_2(T_{g2})}\right) = \frac{-C_{12}^{WLF}(T - T_{g2})}{C_{22}^{WLF} - T_{g2} + T} \quad (\text{IV.11})$$

Os parâmetros para o volume-livre podem ser determinados por uma relação com as constantes WLF da equação de viscosidade, expressa como (Duda et al., 1982):

$$K_{22} = C_{22}^{WLF}$$

$$\frac{K_{12}}{\gamma} = \frac{\hat{V}_2^*}{2.303 \times C_{22}^{WLF} \times C_{12}^{WLF}} \quad (\text{IV.12})$$

Ferry (1980) apresenta valores tabelados de  $C_{11}^{WLF}$  e  $C_{22}^{WLF}$  para um grande número de polímeros, a partir dos quais podem ser determinados os parâmetros do volume-livre. Hong (1994, 1995) apresenta valores calculados dos parâmetros do volume-livre ( $K_{22}$ ,  $K_{12}/\gamma$ ) para um grupo variado de polímeros.

Nesta tese serão apresentados resultados de predição de viscosidade para diferentes polímeros a diferentes temperaturas que foram posteriormente regredidos para obtenção dos parâmetros do volume livre. É importante ressaltar que embora tenham sido realizadas predições para mais de um polímero, os dados de viscosidade preditos foram usados somente nas simulações com POMS. Sendo que as simulações foram comparadas com o desempenho da membrana de PDMS.

#### IV.1.2.3. Cálculo do parâmetro de interação solvente/polímero, $\chi$

O parâmetro de interação entre o solvente/polímero é possível de ser determinado usando a equação de FLORY-HUGGINS (Flory, 1953) partindo de dados de solubilidade, onde a fração de volume entre o solvente e o polímero no equilíbrio é conhecida como uma função da pressão de vapor do solvente. No entanto, neste estudo, empregou-se o método de contribuição de grupo proposto por HIGH E DANNER (1989) para predição do parâmetro da interação polímero solvente no qual considera-se o parâmetro de interação binária molecular,  $\chi$ , como constante e independente da temperatura e da concentração.

Este pode ser calculado a partir de parâmetros de grupos binários entre grupos  $m$  e  $n$  e parâmetros de interação binária do grupo  $\alpha_{mn}$ , expresso pela seguinte equação:

$$\chi_{12} = \sum_m \sum_n \Theta_m^{(M)} \Theta_n^{(M)} \alpha_{mn} \quad (\text{IV.13})$$

onde  $\Theta_m^{(M)}$  é a fração de área superficial do grupo  $m$  na mistura.

$$\Theta_m^{(M)} = \frac{\sum_i n_m^{(i)} Q_m}{\sum_k \sum_i n_k^{(i)} Q_k} \quad (\text{IV.14})$$

onde  $n_m^{(i)}$  é o número de grupos  $m$  do componente  $i$  e  $Q_m$  é o parâmetro de área de superfície do grupo  $m$ . Os valores dos parâmetros de área de superfície UNIFAC,  $Q_k$  foram calculados por Fredenslund et al. (1975) e Fredenslund et al. (1977). O parâmetro de interação binária dos grupos,  $\alpha_{mn}$ , foi calculado e tabelado por Lee e Danner (1996).

#### IV.1.2.4. Cálculo do parâmetro $\xi$

Para uma unidade de molécula em movimento, a razão do volume molar crítico de uma unidade de salto de solvente para uma unidade de salto de polímero, está definida como (Hong, 1995):

$$\xi = \frac{\hat{V}_1^* M_1}{\hat{V}_2^* M_2} \quad (\text{IV.15})$$

onde  $\hat{V}_1^*$  e  $\hat{V}_2^*$  são o volume molar de uma unidade de salto do solvente e do polímero, respectivamente.  $M_1$  e  $M_2$  são os pesos moleculares do solvente e de uma unidade de salto de polímero.

#### IV.1.2.5. Cálculo de $K_{1l}/\gamma$ e $K_{2l}-T_{gl}$

VOGEL (1921) desenvolveu uma equação empírica que descreve a viscosidade em função da temperatura. DOOLITTLE (1951) propôs uma equação considerando conceitos de volume-livre, a qual relaciona a viscosidade com a quantidade de volume-livre de um sistema. Assim, usando-se esta equação, os parâmetros de Vrentas e Duda podem ser relacionados pela seguinte expressão da viscosidade:

$$\ln \eta_1 = \ln A_1 + \frac{(\gamma \hat{V}_1^* / K_{1l})}{(K_{2l} - T_{gl}) + T} \quad (\text{IV.16})$$

A partir desta equação, os parâmetros  $K_{1l}/\gamma$  e  $K_{2l}-T_{gl}$  do solvente podem ser determinados por regressão não-linear, usando dados de viscosidade e de temperatura. Os parâmetros do volume livre para os ésteres foram obtidos a partir de dados experimentais de viscosidade publicados por DJOJOPUTRO e ISMADJI (2005), as simulações de processo serão apresentadas no Capítulo V. Estudou-se a recuperação do etil butirato com os polímeros PDMS e POMS.

#### IV.1.2.6. Cálculo de $D_0$

Para a determinação do fator pré-exponencial,  $D_0$ , pode ser feita a combinação da equação de DULLIEN (1972) para o coeficiente de difusão próprio do solvente puro, com a equação do volume-livre de Vrentas e Duda, calculado no limite do solvente puro. Então se expressa à equação de  $D_0$  por:



$$\ln\left(\frac{0,124 \times 10^{-6} \tilde{V}_c^{2/3} RT}{\eta_l M_l \hat{V}_l}\right) = \ln D_0 - \frac{\gamma \hat{V}_l^* / K_{11}}{(K_{21} - T_{g1}) + T} \quad (\text{IV.17})$$

onde,  $\tilde{V}_c$  é o volume molar crítico do solvente,  $M_l$  é o peso molecular do solvente,  $\eta_l$  é a viscosidade e  $\hat{V}_l$  o volume específico do solvente puro. Estes parâmetros são unicamente dependentes da temperatura.

Desde que os parâmetros do volume-livre do solvente são determinados previamente a partir de dados de volume específico e de viscosidade do solvente puro como uma função da temperatura,  $D_0$  pode ser estimado a partir de uma regressão não linear da equação (IV.17).

## IV.2. Predição de propriedades de polímeros

O desenvolvimento de novos polímeros para as mais variadas aplicações tecnológicas requer predição de propriedades dos possíveis polímeros de interesse. Há situações em que propostas de moléculas muito sofisticadas não podem ser preditas com o método de contribuição de grupos. Muitas vezes não há valores para os grupos e nem mesmo dados experimentais que permitam a obtenção destes valores. Esta é uma limitação inerente a predição de propriedades em polímeros. Para estes casos, os conceitos propostos por BICERANO (2002) estão disponíveis desde 1989. Nesta abordagem, diversas propriedades são expressas em termos de variáveis topológicas combinadas com variáveis geométricas e/ou outros descritores estruturais usados para obter refinamento em correlações. O grau de sofisticação da molécula de interesse desta tese não exigiu a abordagem mencionada. É importante ressaltar que os sólidos fundamentos propostos por VAN KREVELEN (1990) para predição de propriedades de polímeros com método de contribuição de grupos não foram desconsiderados por BICERANO. Este autor faz menção ao trabalho de VAN KREVELEN como sendo uma abordagem clássica na predição de propriedades de polímeros e também faz uso dela em seu estudo. A predição de propriedades físico-químicas a partir da estrutura de polímeros é extremamente valiosa no desenvolvimento destes materiais e também no caso específico desta tese onde não foi possível a localização de dados (experimentais ou preditos) na literatura para o POMS.

A estratégia preditiva viabilizou a etapa de simulação do processo de pervaporação. O referido clássico livro texto apresenta métodos de contribuição de grupos com relações quantitativas de propriedades com a estrutura molecular (QSPR). Informações sobre o POMS são apresentadas na Tabela IV.1.

#### IV.2.1. Predição da viscosidade de polímeros ( $\eta$ )

A viscosidade do polímero fundido (“melt viscosity”) é definida pela equação IV.18, onde a tensão de cisalhamento (“shear stress”) ( $\tau$ ) é dividida pela taxa de cisalhamento (“shear rate”) ( $\dot{\gamma}$ ). Esta definição implica que se duas resinas com diferentes viscosidades do fundido, um valor de “ $\tau$ ” superior será requerido para a resina que apresenta maior “ $\eta$ ” para possibilitar a mesma taxa de cisalhamento.

**Tabela IV.1.** Propriedades do POMS (PolyInfo, 2007)

Descritivo	POMS (monômero)
Nome	polioctilmetilsiloxano
Fórmula	$C_9H_{20}OSi$
Peso Molecular	172,34 g/mol
Estrutura Molecular	$  \begin{array}{c}  CH_3 \\    \\  -O-Si- \\    \\  [CH_2]_7CH_3  \end{array}  $

É interessante observar a similaridade entre as definição de viscosidade (Equação IV.18) e o módulo de cisalhamento (“shear modulus”, Equação IV.19),  $G$ . Relacionando-se as equação IV.18 e IV.19, obtém-se uma relação entre “ $\eta$ ” e “ $G$ ” expressa em termos da razão de “shear strain”,  $\gamma$ , com a taxa de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$ , conforme equação IV.20.

$$\eta \approx \tau / \dot{\gamma} \quad (IV.18)$$

$$G \approx \tau / \gamma \quad (\text{IV.19})$$

$$\eta = (\gamma / \gamma^*) \cdot G \quad (\text{IV.20})$$

A viscosidade com zero de cisalhamento (zero shear viscosity) ,  $\eta^\circ$  , é definida como a viscosidade “melt” no limite de  $\gamma^*=0$ , sendo uma função da temperatura, T, e peso molecular ponderal, Mw. É importante mencionar ainda a dependência relacionada a massa molar crítica, M<sub>cr</sub>, uma propriedade intrínseca do polímero. O M<sub>cr</sub> pode ser predito a partir da viscosidade intrínseca (K) de polímeros em condições específicas ( $\theta$ ). A equação IV.21 apresenta a expressão para esta estimativa.

$$K_\theta \cdot M_{cr}^{0,5} \approx 13 \quad (\text{IV.21})$$

A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é um parâmetro importante para considerações relacionadas a viscosidade. Um polímero amorfo terá a característica sólida a temperaturas abaixo de sua  $T_g$ , e elastomérica entre  $T_g$  e uma temperatura  $T_x$  acima de  $1,2 \cdot T_g$ , porém não muito distante do valor. O polímero apresentará fluxo viscoso para temperaturas acima de  $T_x$ .

Conforme demonstrado por VAN KRAVELEN (1990), uma equação universal em termos de  $T_g/T$  pode ser usada para  $\eta_{cr}(T)$ ,  $T_g < T < 1,2 \cdot T_g$ . Uma expressão generalizada para ativação de fluxo com um limite de energia de ativação,  $E_{\eta\infty}$ , é requerida para  $T \gg 1,2 \cdot T_g$  as equações requeridas para estes cálculos estão apresentadas abaixo, IV.22-IV.24. As referidas equações foram propostas por BICERANO (2002) a partir de gráfico disponível no trabalho de VAN KREVELEN (1990), onde interpolações manuais são requeridas. Realizou-se comparativo com interpolações manuais comparadas com as equações, os resultados encorajaram o uso direto das equações.

$$\eta_{cr}(1,2 \cdot T_g) \approx 3,981 \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left[ \frac{E_{\eta\infty} \cdot (1 - 1,635 \cdot 10^{-3} \cdot T_g)}{R \cdot T_g} \right] \quad (\text{IV.22})$$

$$\eta_{cr}(T) \approx 9,553 \cdot 10^{-10} \cdot \eta_{cr}(1,2 \cdot T_g) \cdot \exp \left[ 60,604 \cdot \left( \frac{T_g}{T} \right)^2 - 25,581 \cdot \frac{T_g}{T} \right] \quad (T_g < T \leq 1,2 \cdot T_g) \quad (\text{IV.23})$$

$$\eta_{cr}(T) \approx \eta_{cr}(1,2 \cdot T_g) \cdot \exp \left[ \frac{0,288 \cdot E_{\eta\infty} \cdot T_g^2}{R \cdot T^3} \right] \cdot \exp \left[ \frac{(T_g - T) \cdot E_{\eta\infty}}{R \cdot T \cdot T_g} \right] \quad (T > 1,2 \cdot T_g) \quad (\text{IV.24})$$

onde  $\eta_{cr}$ , é a viscosidade no peso molecular crítico,  $R=8,31451 \text{ J}/(\text{mol.K})$ , é a constante dos gases. A energia de ativação de fluxo viscoso,  $E_{\eta\infty}$  pode ser estimada em termos de viscosidade molar em função da temperatura  $H_\eta$  usando-se a equação IV.25.  $H_\eta$  é expresso em  $\text{g.J}^{1/3} \cdot \text{mol}^{-4/3}$  e é normalmente estimado por contribuição de grupos. A equação IV.25 é usada para calcular  $E_{\eta\infty}$ :

$$E_{\eta\infty} = (H_\eta/M)^3 \quad (\text{IV.25})$$

onde  $M$ , é a massa molar monomérica. Substituindo-se  $\eta_{cr}$ , calculado a partir das equações IV.22 e IV.25, nas equações IV.23 e IV.24, salvaguardando-se as condições de aplicação, é possível prever  $\eta_{cr}$ . As equações IV.26 e IV.27 são empregadas no cálculo final para obtenção das viscosidades com condições específicas de aplicação conforme segue:

$$\log \eta_o = \log \eta_{cr} + 3,4 \log(M_w / M_{cr}) \quad \text{se } M_w > M_{cr} \quad (\text{IV.26})$$

$$\log \eta_o = \log \eta_{cr} - \log(M_{cr} / M_w) \quad \text{se } M_w < M_{cr} \quad (\text{IV.27})$$

### IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### IV.3.1. Predição da viscosidade de polímeros: POMS, PDMS, PEI e PE.

Nesta seção serão apresentados os procedimentos empregados nas predições de propriedades dos polímeros. Houve a necessidade de predições de propriedades requeridas nas equações de viscosidade. Todos os conceitos teóricos estão disponíveis na literatura (Van Krevelen, 1990).

**Tabela IV.2.** Cálculos da  $T_g$  com contribuição de grupos  $Y_g$  (K.kg/mol).

Grupos	$n$	$Y_i$	$Y_i \cdot n$
-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	1	7	7
CH <sub>2</sub>	7	2,7	18,9
-O-	1	4	4
<i>Cálculo:</i>			
$T_g = 1000 \cdot Y_g / M$		$\Sigma Y_i \cdot n = Y_g = 29,9$	
$T_g = 174 \text{ K}$			

Os grupos do POMS considerados para as predições com os métodos de contribuição de grupo para predição da  $T_g$  são descritos na Tabela IV.2. Na Tabela IV.3 estão descritos os grupos para predição de  $K_\theta$ .

Com o valor de  $K_\theta$  predito calculou-se a  $M_{cr}$  do POMS usando-se a equação IV.21 e obteve-se o resultado de 79045 g/mol. Passou-se, então, ao cálculo do  $H_\eta$  e, posteriormente, a obtenção do valor predito para  $E_{\eta\infty}$  usando-se a equação IV.25. Os valores de contribuição de grupo para esta etapa estão descritos na Tabela IV.4.

Com os valores obtidos para  $T_g$ ,  $M_{cr}$ ,  $E_{\eta\infty}$ , e com o valor de  $M_w$  de 400000 g/mol como premissa, calculou-se a viscosidade para diferentes temperaturas, empregando-se as equações IV.24 onde  $T > 1,2 \cdot T_g$  e a IV.26.

O valor exploratório adotado para  $M_w$  escolhido com base no valor de  $M_w$  do PDMS, um polímero com características estruturais semelhantes ao POMS cujo valor tabelado em VAN KREVELEN (1990) é de 400000 g/mol.

Outros polímeros também foram estudados nesta etapa e a viscosidade predita para o PDMS, polieterimida (PEI) e polietileno (PE). Os valores de  $M_w$  para o PE, PEI e PDMS foram obtidos em tabela disponível em VAN KRAVELEN (1990), PE e PDMS apresentam

**Tabela IV.3.** Cálculo da viscosidade molar intrínseca com contribuição de grupos:

$$J (\text{g}^{1/4} \cdot \text{cm}^{3/2} / \text{mol}^{3/4}).$$

Grupos	$n$	$J_i$	$J_i \cdot n$
Si	1	5,0	5,0
CH <sub>3</sub>	2	3,55	7,1
CH <sub>2</sub>	7	2,35	16,4
-O-	1	0,10	0,1

*Cálculo:*

$$J = K_{\theta}^{0,5} \cdot M - 4,2 \cdot Z^*$$

$$\Sigma J_i \cdot n = J = 28,7$$

$$K_{\theta} = 0,0462$$

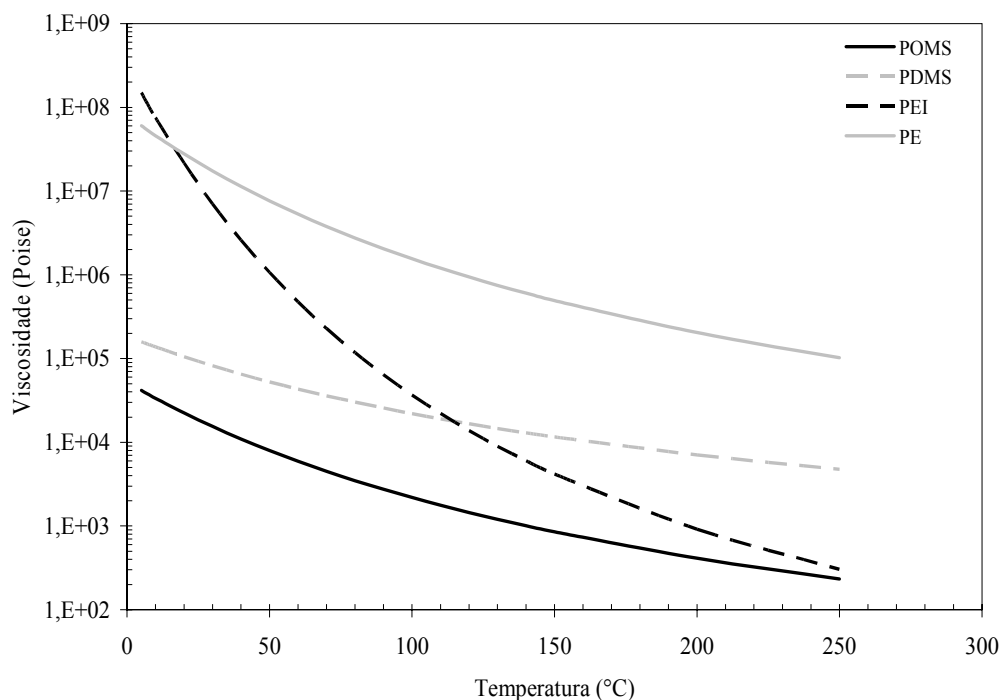
\* número de átomos na cadeia principal,  
para o POMS  $Z=2$ .

**Tabela IV.4.** Contribuição de grupos para  $H_\eta$  ( $\text{g} \cdot \text{J}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-4/3}$ )

Grupos	$n$	$H_{\eta i}$	$H_{\eta i} \cdot n$
Si	1	-270	-270
CH <sub>3</sub>	2	810	1620
CH <sub>2</sub>	7	420	2940
-O-	1	480	480
<i>Cálculo:</i>			
$E_{\eta\infty} = (H_\eta / M)^3$		$\Sigma H_{\eta i} \cdot n = H_\eta = 4770$	
		$E_{\eta\infty} = 21218 \text{ J/mol}$	

ordem de grandeza  $10^5$  e o PEI de  $10^4$ . A  $M_{cr}$  para o PEI foi reportado por BICERANO (2002). Os valores de  $E_{\eta\infty}$  para PE, PEI e PDMS foram, 25000, 24459 e 15000, respectivamente. Na busca realizada não se localizou dados experimentais para comparativo com os valores preditos, porém valores pontuais típicos são apresentados na obra utilizada no trabalho de predição. Há dados de viscosidade ( $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ ) disponíveis para o PE de alta densidade, PE de baixa densidade, e PDMS conforme segue: 20000 ( $190^\circ\text{C}$ ); 300 ( $170^\circ\text{C}$ ); e para o PDMS, 2000 ( $120^\circ\text{C}$ ). Os valores preditos para estas temperaturas foram: 23987 ( $190^\circ\text{C}$ ); e 1666 ( $120^\circ\text{C}$ ). Os perfis de viscosidade para todos os polímeros estudados são apresentados na Figura IV.1.

Os dados de viscosidade obtidos POMS são utilizados na próxima seção para execução das devidas regressões e, consequentemente, obtenção dos parâmetros do volume livre. Dados requeridos para realização das simulações com o software PERVAP.



**Figura IV.1.** Resultados preditos para viscosidade em função da temperatura.

#### IV.3.2. Predição dos parâmetros do volume livre e coeficiente de interação binária

Inicialmente, calcularam-se os valores de  $c \hat{V}_1^0(0)$  para o etil butirato e etil caproato e o valor de  $\hat{V}_2^0(0)$  para a membrana de polioctilmetilsiloxane (POMS) conforme descrito na seção IV.1.2.1. Na Tabela IV.5, apresentam-se informações gerais sobre os ésteres estudados. Os valores aditivos de Sugden utilizados nos cálculos de predição de  $\hat{V}_1^0(0)$  e  $\hat{V}_2^0(0)$  são apresentados na Tabela IV.6.


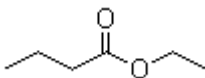
Na Tabela IV.6, o valor aditivo para “Si” foi obtido através do  $\hat{V}_2^0(0)$  do PDMS (0,905). Tendo em vista que os valores para os demais elementos estão disponíveis e que somente o “Si” restou como incógnita na equação, obteve-se o valor facilmente. A somatória dos grupos aditivos dividida pelo peso molecular resulta no valor do volume molar. Na Tabela IV.7 apresentam-se os dados de  $\hat{V}_1^0(0)$  e  $\hat{V}_2^0(0)$  calculados para os componentes apresentados na Tabela IV.5.



Conforme conceitos apresentados no item IV.1.2.5, realizou-se regressão não linear (software Origin) usando-se os dados de DOJOPUTRO (2005) na equação IV.16 para obtenção de  $K_{11}/\gamma$  e  $K_{21}-T_{g1}$ . Com os parâmetros obtidos através da equação IV.16, estimou-se  $D_0$  empregando-se a equação IV.17 em regressão não linear (software Origin). A Tabela IV.8 contém os valores dos parâmetros do volume livre para os ésteres. Para o POMS estimou-se  $K_{22}-T_{g2}$  empregando-se os valores de viscosidade em função da temperatura preditos em IV.3.1, como resultado obteve-se o valor de -216,4. Para  $K_{12}/\gamma$  obteve-se  $3,45 \cdot 10^{-3}$  através da equação IV.12.

Os valores calculados para o coeficiente de interação binária solvente/polímero,  $\chi$ , foram obtidos para os polímeros PDMS e POMS considerando-se a interação com Etil Butirato. Os dados obtidos a partir dos cálculos conforme item IV.1.2.3 são apresentados na Tabela IV.9. Os grupos (High e Danner) considerados para os cálculos são apresentados logo após a Tabela IV.6.

**Tabela IV.5. Informações gerais sobre os ésteres (Windholz *et al.*, 1983)**

Nome	Etil Caproato	Etil Butirato
<b>Outros nomes</b>	Etil Hexanoato	etil n-butanoato, Etil n-butirato, ácido butírico etil éster, éter butírico
<b>CAS N°</b>	123-66-0	105-54-4
<b>Fórmula</b>	$C_8H_{16}O_2$	$C_6H_{12}O_2$
<b>Peso Molecular</b>	144,21 g/mol	116,16 g/mol
<b>Estrutura Molecular</b>		
<b>Ponto de Ebulição</b>	166 - 168°C	120°C
<b>Vol. Crítico (<math>V_c</math>)</b>	526 cm <sup>3</sup> /mol	421 cm <sup>3</sup> /mol

**Tabela IV.6.** Valores aditivos das constantes atômicas de Sugden a 0K

Elemento	Sugdgen
H	6,7
C (Alifático)	1,1
O	5,9
Si	10,8*
Dupla Ligação	8,0

- *Etil Butirato*: 2 CH<sub>3</sub>; 1 CH<sub>2</sub>; 1 CH<sub>2</sub>O; 1 CH<sub>2</sub>CO;
- *POMS*: 1 SiO, 2 CH<sub>3</sub>, 7 CH<sub>2</sub>;
- *PDMS*: 1 SiO, 2 CH<sub>3</sub>;
- *Água*: H<sub>2</sub>O
- *Em casos de ausência de dados considerou-se nas estimativas o valor de interação entre grupos faltantes como sendo zero;*

**Tabela IV.7.** Volumes críticos calculados para o POMS e ésteres

Parâmetros	Componentes		
	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> OSi
	Etil Butirato	Etil Caproato	POMS
Σ aditivos	135,8	106,8	160,6
$\hat{V}_1^0(0)$	0,9416	0,9194	-----
$\hat{V}_2^0(0)$	-----	-----	0,9320

**Tabela IV.8.** Parâmetros do volume livre para dos componentes de estudo

Parâmetros	Etil Butirato	Etil Caproato
$K_{11}/\gamma$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
$K_{21}-T_{gl}$	-35,08	-44,20
$D_o$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$

**Tabela IV.9.** Parâmetros de interação binária polímero/solvente.

$\chi_{EB-PDMS}$	0,0380
$\chi_{\acute{A}GUA-PDMS}$	0,0029*
$\chi_{EB-POMS}$	0,0215
$\chi_{\acute{A}GUA-POMS}$	0,0018

\*ALVAREZ (2005)

**IV.3.3. Predição dos coeficientes de atividade para mistura binária água-etil butirato**

Conforme descrito no Capítulo II, os parâmetros propostos por BASTOS *et al.* (1988), REID *et al.* (1987) e MAGNUSSEN (1981) apresentam características diferentes. Sendo o primeiro uma proposta de equilíbrio líquido vapor (ELV) no intuito de proporcionar melhoria na predição de coeficientes de atividades a diluição infinita, o segundo tabela ELV típica empregada com frequência no cotidiano da engenharia química, e o último uma abordagem ELL para predição de coeficientes de atividade. Na tabela de parâmetros de BASTOS *et al.* (1988) nem todos os grupos estavam disponíveis. Optou-se então pelo preenchimento das lacunas com valores de REID *et al.* (1987). Os coeficientes de atividade foram preditos para uma larga faixa de concentração para avaliação das

grandezas e conformidade dos valores quando comparados entre si, prática não viável no caso do último método mencionado, tendo em vista o conceito ELL. Dados da literatura encorajam o estudo com os parâmetros de MAGNUSSEN (Aznar et al. 1988). O método UNIFAC pode ser considerado entre os dois métodos mais usados para o cálculo de coeficientes de atividade, sendo o ASOG outro método que também figura neste cenário.

Na Tabela IV. 10, apresenta-se um panorama geral dos grupos relacionados à mistura binária etil butirato-água com os parâmetros combinatoriais sugeridos em cada um das três referências mencionadas.

Os valores calculados foram colocados em gráficos para melhor interpretação. Na Figura IV.2, são apresentados os valores calculados para água. Para os coeficientes de atividade do etil butirato foram empregados gráficos de eixo duplo. Na Figura IV.3, estão os resultados para os coeficientes de atividade do etil butirato com  $ELV^{\infty}$  e ELL e na Figura IV.4, os coeficientes de atividade com ELV e ELL.

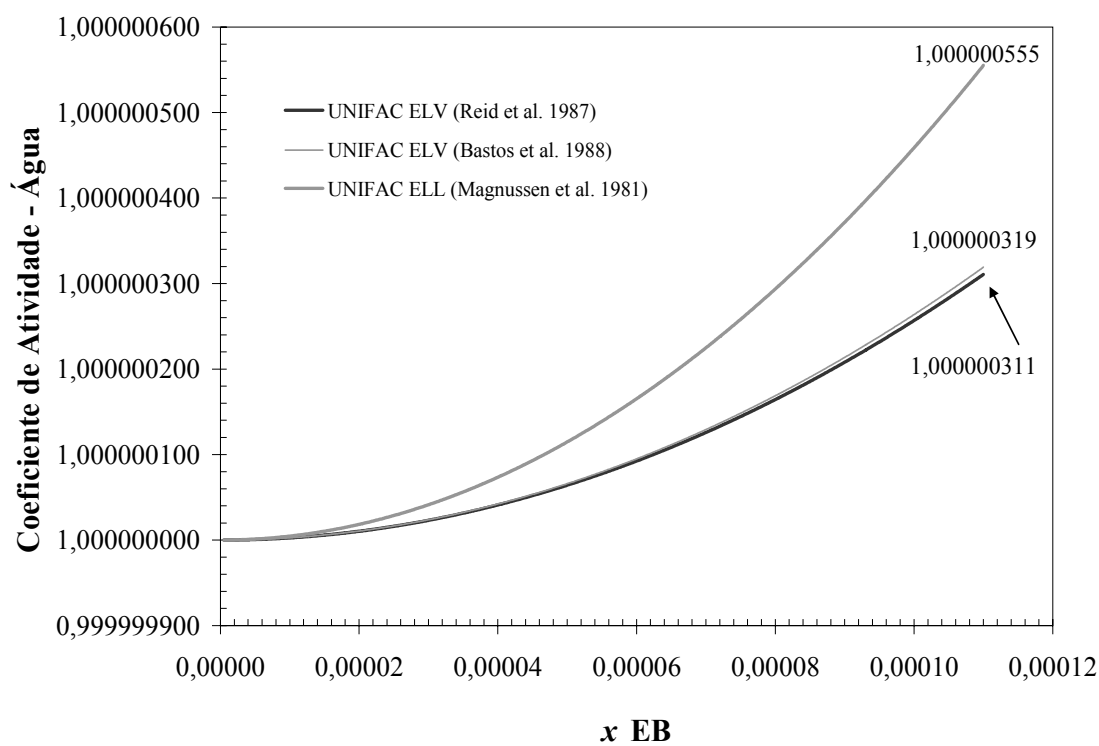
O coeficiente de atividade para a água apresentou-se praticamente constante. Observando-se a Figura IV.2, constatam-se variações somente a partir da sétima casa decimal. Estratégias adotadas por autores citados no Capítulo II onde o coeficiente foi adotado como sendo 1, são coerentes perante o panorama obtido. Para o etil butirato, analisando-se os valores ao longo da ampla faixa de fração molar avaliada (0,0000005-0,00011), observa-se para o ELL uma variação de aproximadamente 1%, comparando-se os coeficientes de atividade nos extremos da faixa estudada ( $n^{\circ}1$  e o  $n^{\circ}1100$ ), e 0,5% no caso do ELV típico. Este comportamento também valida a estratégia de uso de valores constantes para estimativas em simulações de processos.

Os valores estimados com os parâmetros híbridos  $ELV^{\infty}$  (Bastos et al., 1988; Reid et al., 1987), apresentaram distorção nas grandezas quando comparados ao ELV. As grandezas obtidas para os coeficientes do etil butirato (ELV típico) estão em conformidade com a observação de BAUDOT e MARIN (1997), os ésteres apresentam coeficientes de difusão relativamente altos em soluções diluídas ( $> 1000$ ). Os parâmetros de BASTOS *et al.* (1988) não podem ser desabonados, tendo em vista que a falta de valores de interação não possibilitou a estimativa com o uso integral de parâmetros propostos por este autor.

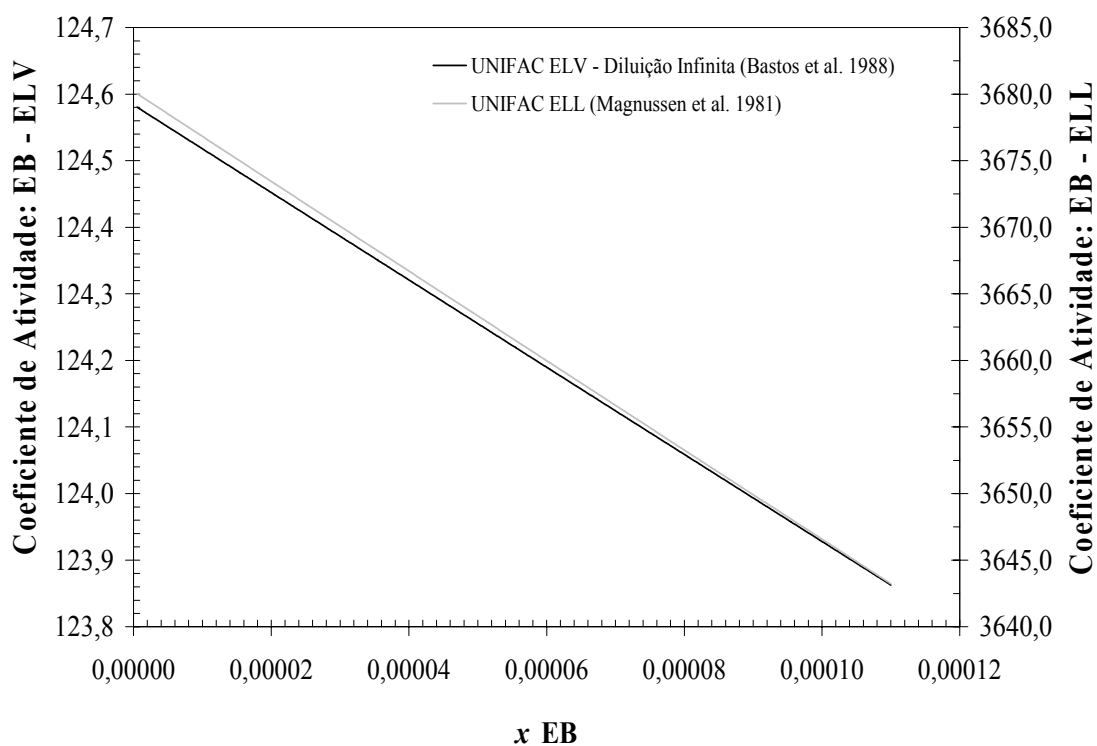
**Tabela IV.10.** Parâmetros de interação UNIFAC para C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O

Sub-Grupo	Interação	ELV	ELV <sup>∞</sup>	ELL
		(Reid <i>et al.</i> , 1987)	(Bastos <i>et al.</i> , 1988)	(Magnussen <i>et al.</i> , 1981)
		Parâmetros de interação		
1 CH <sub>3</sub>	(1,1)	0	0	0
	(1,2)	0	0	0
	(1,3)	232,10	260,01	972,40
	(1,4)	1318,0	1,44	1300,00
2 CH <sub>2</sub>	(2,1)	0	0	0
	(2,2)	0	0	0
	(2,3)	232,10	260,01	972,40
	(2,4)	1318,00	1,44	1300,00
3 CH <sub>2</sub> COO	(3,1)	114,80	66,81	-320,10
	(3,2)	114,80	66,81	-320,10
	(3,3)	0	0	0
	(3,4)	200,80	<b>200,80<sup>*</sup></b>	385,90
4 H <sub>2</sub> O	(4,1)	300,00	354,53	342,40
	(4,2)	300,00	354,53	342,40
	(4,3)	72,87	<b>72,87<sup>*</sup></b>	-6,32
	(4,4)	0	0	0

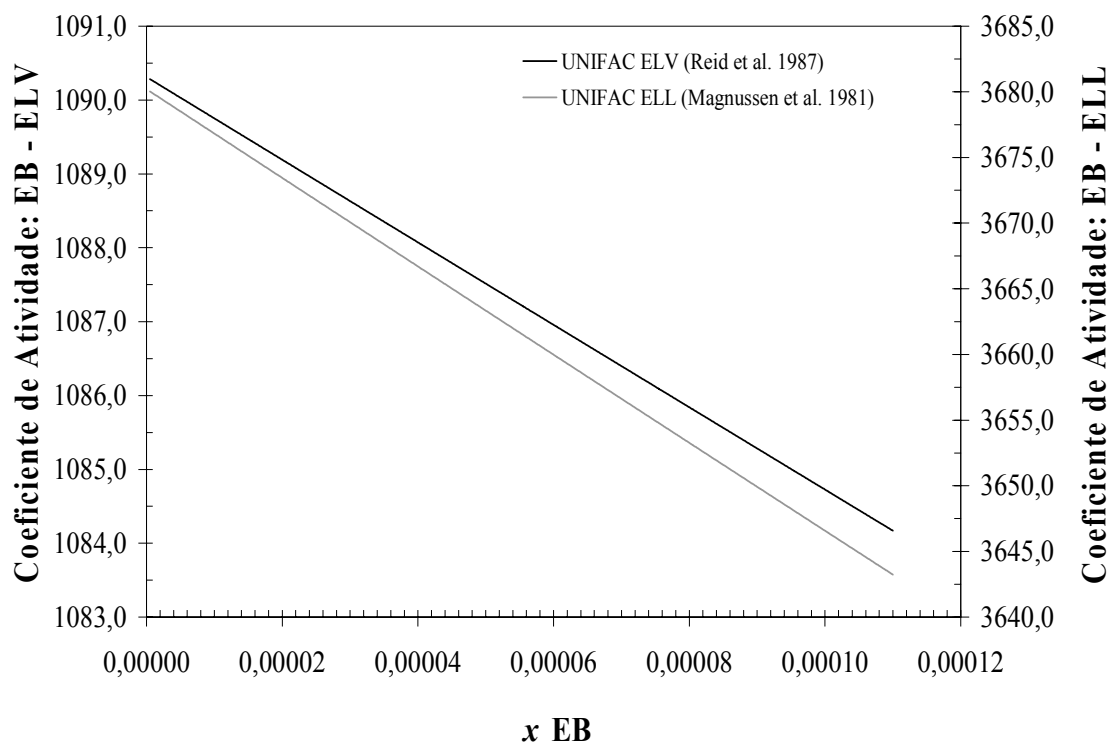
\* parâmetro não disponível em BASTOS *et al.* (1988), considerado REID *et al.* (1987).



**Figura IV.2.** Coeficientes de atividade da água.



**Figura IV.3.** Coeficientes de atividade EB com  $ELV^{\infty}$  e ELL.



**Figura IV.4.** Coeficientes de atividade EB com ELV e ELL.

#### IV.4. CONCLUSÃO

A estratégia de predição do coeficiente de difusão inerente a modelagem de processo (Alvarez, 2005) usada para a pervaporação é um procedimento que exige uma série de levantamentos e estudos preparatórios para obtenção dos dados requeridos. As estimativas e predições executadas nesta tese empregando-se os diferentes conceitos permitem vislumbrar a possibilidade de estudos de diferentes sistemas.

A inserção da predição de propriedades de polímeros não torna a modelagem do processo mais complexa. Neste caso, acrescenta-se mais uma etapa que potencializa a versatilidade do modelo proposto viabilizando a obtenção de dados de viscosidade para os diversos polímeros empregados nas membranas de pervaporação e futuros materiais em desenvolvimento que possam despertar interesse de aplicação neste processo. Embora

alguns casos pontuais tenham sido encontrados para comparativo com as viscosidades preditas, um maior número de pontos experimentais sempre será valioso para validação de dados obtidos por estes métodos. Deste modo, sempre que possíveis comparativos devem ser realizados. No atual estágio de estudo a necessidade de medidas experimentais de viscosidade *versus* temperatura para o solvente de interesse permanece.

Os coeficientes de atividade para a faixa de diluição estudada apresentaram-se ,praticamente, constantes, o que indica que, nestes casos, utilizar-se da estratégia de manter fixos os valores para estas variáveis é plausível. Porém, não há nenhum fator impeditivo para usar os diferentes valores calculados, ainda, que a variação seja pífia. No Capítulo V será mantida a sub-rotina UNIFAC, não serão adotados valores constantes. As avaliações de processo proverão indicativos da qualidade dos dados preditos neste capítulo.



# **CAPÍTULO V**

## **SIMULAÇÕES DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO:**

### **SOFTWARE PERVAP**

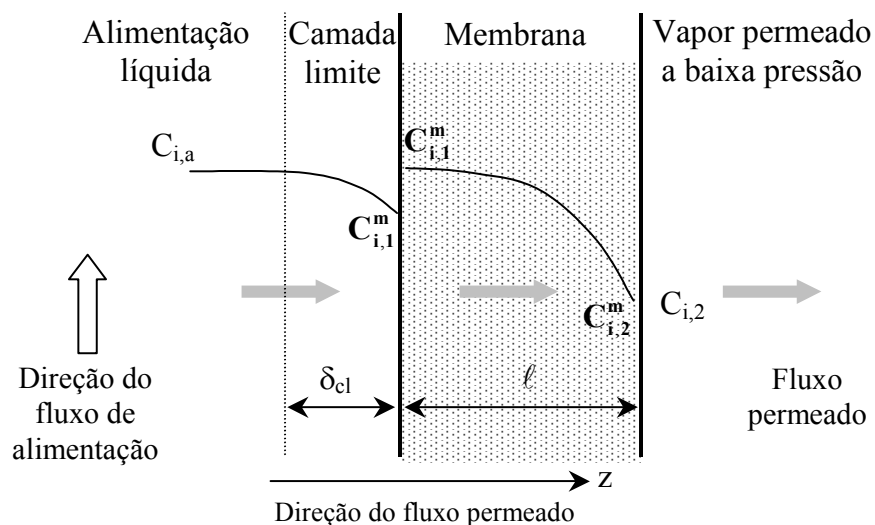
Neste capítulo apresentam-se as equações empregadas na modelagem matemática considerada no software PERVAP. Os diagramas de fase relacionados à mistura de estudo são mostrados para diferentes condições de pressão. O capítulo contém as simulações realizadas com as membranas poliméricas de PDMS e POMS para recuperação do etil butirato a partir de mistura binária aquosa. Os resultados simulados são comparados com dados experimentais. Além disso, são disponibilizados de forma sucinta resultados das simulações preliminares realizadas para uma mistura binária diluída composta por etanol e água.

## V.1. MODELO MATEMÁTICO PARA A PERMEAÇÃO EM PV (Alvarez, 2005).

O mecanismo de transporte considerado no software PERPAV é apresentado na Figura V.1, onde se considera o modelo de solução-difusão, tendo como referência a difusão do componente  $i$  através da membrana. A partir da ilustração, definem-se as seguintes etapas para o modelo de permeação:

- Migração dos componentes através da interface de alimentação/membrana, que apresenta uma resistência ao transporte na zona identificada como a camada limite;
- Sorção e difusão dos componentes através da membrana;
- Dessorção dos componentes do lado permeado.

Assumindo-se que o sistema está em equilíbrio em ambas às fases da superfície da membrana (alimentação e permeado), as expressões de fluxo permeado podem ser obtidas com as equações de transferência de massa na camada limite e na membrana.



**Figura V.1.** Permeação e perfil de concentração do soluto  $i$  através da membrana

### V.1.1. Transporte na camada limite

No estado estacionário, de acordo com a Primeira Lei de Fick, a solução da equação geral do fluxo molar do soluto  $i$  através da camada limite na espessura  $\delta_{cl}$  é expressa como (Ten e Field, 2000):

$$J_i = \frac{D_{i,a}}{\delta_{cl}} \frac{C_{i,a} - \exp(Pe) - C_{i,l}^m}{\exp(Pe)} \quad (V.1)$$

onde  $Pe$  é o número de Peclet,  $D_{i,a}$  é a difusividade do componente  $i$  no líquido de alimentação, a qual pode ser estimada pela equação de WILKE e CHANG (1955), segundo a seguinte expressão:

$$D_{i,a} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_j)^{1/2} T}{\mu_j (v_i)^{0,6}} \quad (V.2)$$

na qual  $\phi$  é o parâmetro de associação do solvente;:  $\phi=2,6$  (água),  $\phi=1,9$  (metanol),  $\phi=1,5$  (etanol) e  $\phi=1$  para o restante dos solventes. Por sua vez, o número de Peclet está dado por:

$$Pe = \frac{u \delta_{cl}}{D_{i,a}}$$

sendo que  $u$  é a velocidade convectiva estimada pela expressão de MICHAELS (1995) como:

$$u = \frac{J_i}{\tilde{\rho}_i} + \frac{J_j}{\tilde{\rho}_j} \quad (V.3)$$

onde  $\tilde{\rho}_i$  e  $\tilde{\rho}_j$  são as densidades molares dos componentes  $i$  e  $j$ , respectivamente.

Quando a membrana apresenta uma alta seletividade a um dos componentes, ou quando o lado da alimentação opera em regime de fluxo turbulento, o fluxo convectivo na alimentação pode ser considerado desprezível (Gref *et al.*, 1992). Em termos do número de Peclet isto é equivalente a um valor de  $Pe \ll 1$ . Considerando-se que o sistema opera em um regime de  $Pe \ll 1$ , então, a equação (V.1) é simplificada:

$$J_i = \frac{D_{i,a}}{\delta_{cl}} (C_{i,a} - C_{i,l}^m) \quad (V.4)$$

### V.1.2. Transporte na membrana

O fluxo parcial através da membrana pode ser descrito pelo modelo solução-difusão. No estado estacionário, o fluxo difusivo de cada componente considerando os limites da membrana com a fase de alimentação e com a fase permeada está definido como:

$$J_i = \frac{D_i^m}{\ell} (C_{i,l}^m - C_{i,2}^m) \quad (V.5)$$

onde  $D_i^m$  é o coeficiente de difusividade do componente  $i$  na membrana. Resolvendo-se as equações (V.4) e (V.5), têm-se:

$$J_i = \frac{\frac{D_i^m}{\ell} \times \frac{D_{i,a}}{\delta_{cl}}}{\frac{D_i^m}{\ell} + \frac{D_{i,a}}{\delta_{cl}}} (C_{i,a} - C_{i,2}^m) \quad (V.6)$$

A concentração do componente  $i$  na fase da alimentação ( $C_{i,a}$ ) pode ser resolvida expressando a força motriz em termos da atividade.

No processo de permeação, as espécies permeadas descrevem um perfil de concentração através da membrana, desde a fase de alimentação até a fase do permeado. Levando-se em conta o processo de permeação, a concentração dos componentes permeados  $i$  e  $j$  são expressos considerando-se o equilíbrio na interface membrana permeado segundo as equações:

$$C_{i,2}^m = \frac{x_{i,1} \alpha p}{\bar{\gamma}_i^m [1 + (\alpha - 1)x_{i,1}]} \quad (\text{V.7})$$

$$C_{j,2}^m = \frac{(1 - x_{i,1}) p P_i^{sat}}{\bar{\gamma}_j^m [1 + (\alpha - 1)x_{i,1}] P_j^{sat}} \quad (\text{V.8})$$

onde:  $p = \frac{P_2}{P_i^{sat}}$

Substituindo-se a equação (V.19) na expressão de fluxo, para o componente  $i$ , equação (V.18), tem-se:

$$J_i = \frac{D_i^m \cdot D_{i,a}}{(D_i^m \delta_{cl} + D_{i,a} \ell) \bar{\gamma}_i^m} \left( x_{i,a} \gamma_{i,a} - \frac{x_{i,a} \alpha p}{1 + (\alpha - 1)x_{i,a}} \right) \quad (\text{V.9})$$

onde o termo  $\bar{\gamma}_i^m$ , coeficiente de atividade na membrana, usualmente determinado a partir de dados de sorção, é um parâmetro determinado a partir da solubilidade do componente  $i$  na membrana, a qual é expressa pela concentração molar interna na membrana.

Se for considerado que o transporte de massa na fase da alimentação não apresenta resistência sobre a camada limite, então, pode-se assumir que a espessura da fase da camada limite,  $\delta_{cl}$ , é desprezível. Arranjando-se a equação (V.9), obtém-se a expressão de fluxo permeado tanto para o componente  $i$  quanto para o componente  $j$ :

$$J_i = \frac{D_i^m}{\ell \bar{\gamma}_i^m} \left( x_{i,a} \gamma_{i,a} - \frac{x_{i,a} \alpha p}{1 + (\alpha - 1)x_{i,a}} \right) \quad (\text{V.10})$$

$$J_j = \frac{D_j^m}{\ell \bar{\gamma}_j^m} \left( x_{j,a} \gamma_{j,a} - \frac{(1 - x_{i,a}) p P_i^{sat}}{P_j^{sat} [1 + (\alpha - 1)x_{i,a}]} \right) \quad (\text{V.11})$$

onde o coeficiente de difusão do componente  $i$  na membrana,  $D_i^m$ , foi predito segundo o método do volume livre descrito no Capítulo IV. O coeficiente de atividade na membrana pode ser estimado a partir de experimentos de sorção entre o solvente e o polímero ou a partir das equações do modelo, equações V.10 e V.11, usando dados experimentais de fluxo do permeado do solvente no polímero.

### V.1.3. Determinação da seletividade

Definida pela razão dos fluxos permeados dos componentes  $i$  e  $j$  vezes suas respectivas frações molares na alimentação, a seletividade para o processo de pervaporação pode ser obtida da seguinte equação:

$$\alpha = \frac{J_i y_i}{J_j x_i} \quad (\text{V.12})$$

$$\alpha_{i,j} = \frac{D_i^m \bar{\gamma}_j^m \left( \gamma_{i,a} x_{i,a} + \frac{x_{i,a} \alpha p}{1 + (\alpha - 1)x_{i,a}} \right) (1 - x_{i,a})}{D_j^m \bar{\gamma}_i^m \left( \gamma_{j,a} x_{j,a} - \frac{(1 - x_{i,a}) p P_i^{sat}}{P_j^{sat} [1 + (\alpha - 1)x_{i,a}]} \right) x_{i,a}} \quad (\text{V.13})$$

#### V.1.4. Determinação da composição do permeado

Conhecida a seletividade para o processo de pervaporação, determina-se a composição do permeado a partir das equações V.12 e V.13. No entanto, há outra forma de determinação da concentração do permeado considerando-se o fluxo total do permeado. Sendo o fluxo total de permeação a soma dos fluxos parciais dos componentes permeados,  $J_T = J_i + J_j$ , a expressão da relação dos fluxos parciais pode ser expressa pela equação V.15.

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{y_{i,2} J_T}{(1 - y_{i,2}) J_T} \quad (\text{V.14})$$

Resolvendo-se a equação (V.14), a composição do permeado em função dos fluxos está expressa por:

$$y_{i,2} = \frac{J_i}{J_i + J_j} \quad (\text{V.15})$$

Os fluxos para os componentes permeados  $i$  e  $j$  são uma função da composição de alimentação sendo, então, que a composição do componente permeado é uma função da composição de alimentação.

#### V.1.5. Determinação do coeficiente de difusão na membrana

O coeficiente de difusão do componente na membrana pode ser determinado e calculado através de diferentes abordagens. No entanto, ainda são poucos os modelos que predizem o coeficiente de difusão na membrana, quando se trata do processo de pervaporação. O modelo que tem apresentado bons resultados é o modelo preditivo do volume-livre de VRENTAS E DUDA (1977), o qual considera a difusão somente de uma espécie na membrana. Assim, a equação do coeficiente de difusão na membrana é dada por:

$$D_i^m = D_0(1-\phi_1)^2(1-2\chi\phi_1)\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\omega_1\hat{V}_1^* + \xi\omega_2\hat{V}_2^*}{\frac{K_{11}}{\gamma}\omega_1(K_{21}-T_{g1}+T) + \frac{K_{12}}{\gamma}\omega_2(K_{22}-T_{g2}+T)}\right) \quad (V.16)$$

Estudos com este modelo foram feitos por CHEN e CHEN (1998), e também por WANG *et al.* (2001) para a concentração de benzeno em membranas de poli (metacrilato de metila). Ambos os estudos demonstraram boa aderência aos dados experimentais.

Assim, nesta tese, assume-se que o coeficiente de difusão na membrana para os componentes *i* e *j* da mistura é determinado considerando-se diluição infinita.

O cálculo e o significado dos parâmetros relacionados na equação (V.16) foram apresentados no Capítulo IV, assim como o método para a determinação do parâmetro de interação binária,  $\chi$ , a partir de métodos de contribuição de grupos. No mesmo capítulo, apresentou-se uma das contribuições desta tese, a predição da viscosidade de polímeros (membranas), dados que são importantes para obtenção de parâmetros requeridos para a obtenção do coeficiente de difusão.

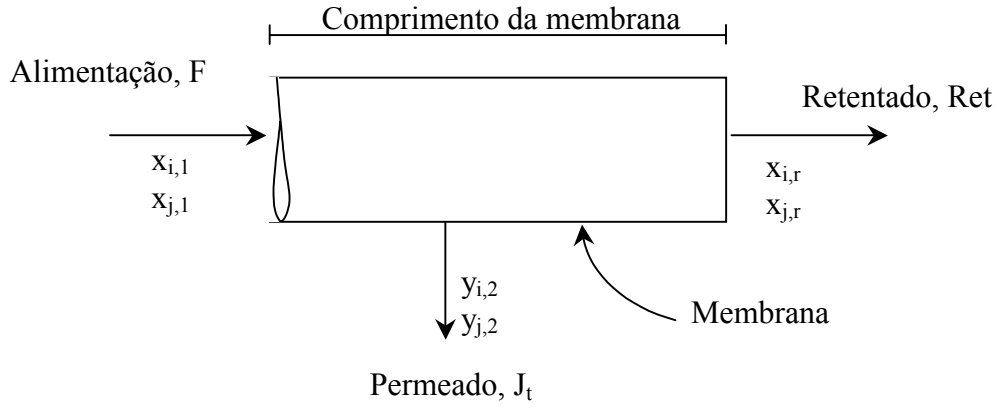
#### V.1.6. Cálculo da Recuperação do Etil Butirato.

Para se determinar a composição na corrente do retentado e os fluxos da alimentação e do retentado, será considerada a Figura V.2, a qual representa uma unidade de pervaporação com membrana tubular para separação de uma mistura líquida binária.

A partir de um balanço no pervaporador, as equações para o cálculo do fluxo e composições no retentado, respectivamente, são:

$$Ret = \frac{J_t(y_{j,2} - x_{j,1})}{x_{j,1} - x_{i,r}} \quad (V.17)$$





**Figura V.2..** Considerações para corrente de alimentação e fluxos do permeado e retentado.

$$x_{i,r} = \frac{Fx_{i,1} - J_t y_{i,2}}{Ret} \quad (V.18)$$

Onde “*i*” corresponde ao etanol e “*j*” à água. A recuperação ou rendimento do processo está definido por:

$$Recuperação = \frac{J_t (1 - y_{j,2})}{F(1 - x_{j,1})} \quad (V.19)$$

#### V.1.7. Método e solução das equações

Para a solução das equações de permeação há necessidade de dados de entrada: a pressão de vapor dos componentes *i* e *j*, coeficientes de atividade, espessura da membrana, pressão do lado permeado, temperatura e coeficiente de difusão. Para a estimativa da pressão de vapor é usada a equação de Antoine modificada. A predição do coeficiente de atividade na fase de alimentação foi realizada através do método de contribuição de grupos UNIFAC. A espessura da membrana é um dado disponibilizado pelos fabricantes. Os coeficientes de difusão para o componente *i* e *j* foram preditos conforme descrito no Capítulo IV. Os coeficientes de atividade na membrana podem ser determinados a partir da

concentração molar interna do componente na membrana obtida através de dados experimentais de sorção. Porém, como não foram encontrados na literatura dados experimentais do coeficiente de atividade na membrana para os sistemas estudados, estes valores foram estimados a partir das equações (V.10) e (V.11). Os fluxos dos componentes permeados  $i$  e  $j$  serão calculados através das equações (V.10) e (V.11) e a curva projetada entre os dados calculados e os dados experimentais será considerada ajustada quando a somatória da função objetivo, equações (V.20) e (V.21), for mínima e, conseqüentemente, os valores de  $\bar{\gamma}_i^m$  e  $\bar{\gamma}_j^m$  determinados.

$$\min = \sum \frac{J_i^{cal}(x_{i,a}) - J_i^{exp}(x_{i,a})}{J_i^{exp}(x_{i,a})} \quad (V.20)$$

$$\min = \sum \frac{J_j^{cal}(x_{j,a}) - J_j^{exp}(x_{j,a})}{J_j^{exp}(x_{j,a})} \quad (V.21)$$

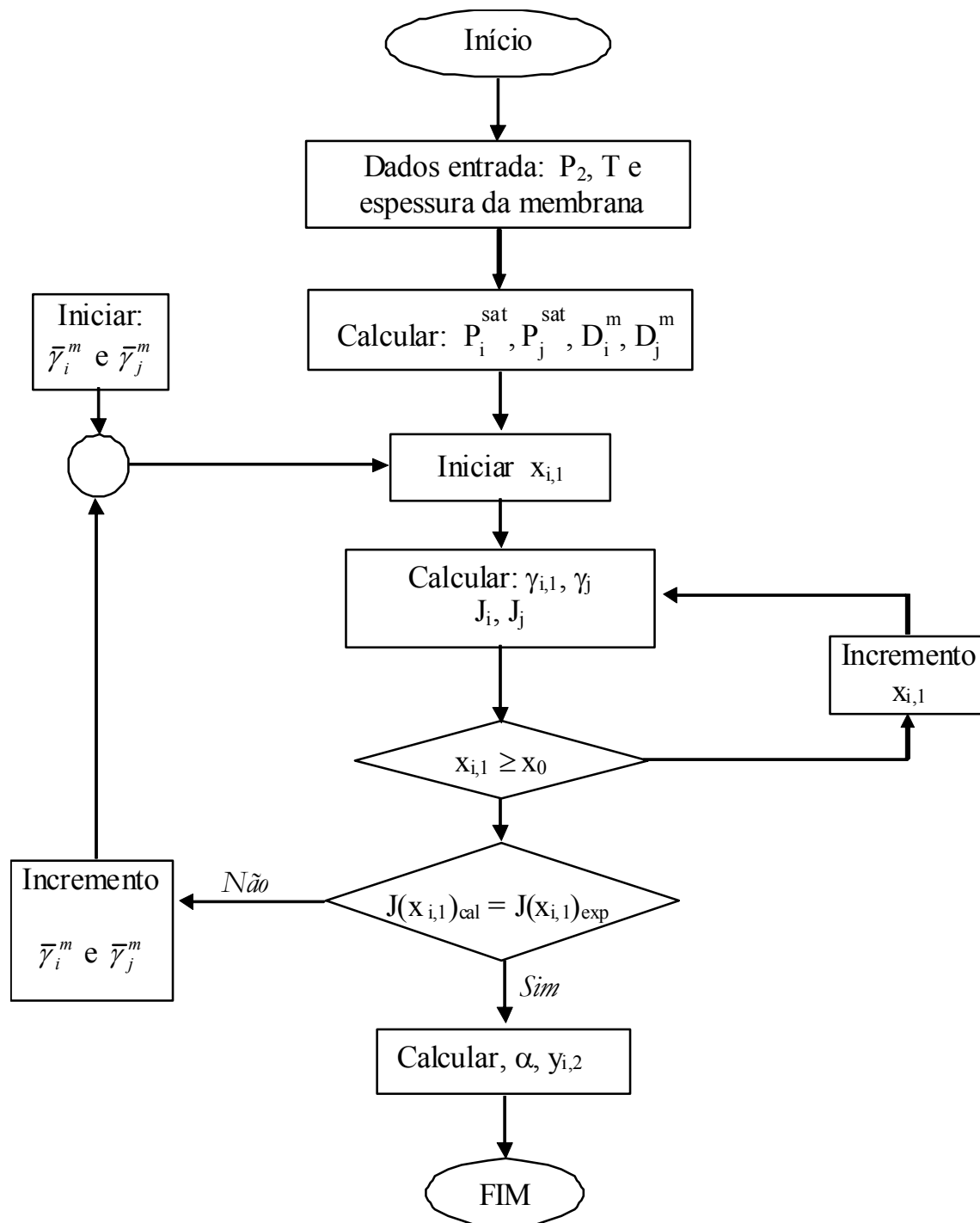
Conhecidas todas as variáveis, a seletividade e a composição no permeado podem ser calculadas usando-se as equações (V.13) e (V.15).

#### V.1.7.1. Algoritmo de cálculo

As equações de permeação para no software PERVAP são resolvidas com a seguinte lógica:

1. Entrada de dados: pressão do lado permeado, espessura do filme da membrana e temperatura;
2. Cálculo da pressão de vapor e do coeficiente de difusão dos componentes;
3. Iniciar com um valor para  $\bar{\gamma}_i^m$  e  $\bar{\gamma}_j^m$ ;
4. Iniciar  $x_{iI}$ ;
5. Calcular coeficiente de atividade pelo método UNIFAC;
6. Calcular os fluxos do permeado dos componentes  $i$  e  $j$  segundo as equações (V.10) e (V.11).
7. Incrementar  $x_{iI}$  em  $\Delta x$ ;
8. Retornar ao passo 4;
9. Comparar os fluxos dos componentes permeados calculados com os experimentais, fazendo que  $\Sigma(J_{cal} - J_{exp})/J_{exp} = \text{valor mínimo}$ ;
10. Incrementar  $\bar{\gamma}_i^m$  e  $\bar{\gamma}_j^m$ ;
11. Retornar ao passo 4 até satisfazer a função objetivo do passo 9;
12. Calcular a seletividade e a composição do permeado segundo as equações (V.13) e (V.15);
13. Imprimir resultados;
14. Fim.

Na Figura V.3 apresenta-se o diagrama de blocos para o algoritmo.



**Figura V.3.** Diagrama de blocos para o modelo proposto por ALVAREZ (2005)

## **V.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE A PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES EM POLÍMEROS.**

Avaliações científicas são baseadas em dados (fatos experimentais), correlações (regras, leis), e teorias (conceitos, modelos, hipóteses). A ciência aplicada utiliza-se dos “insights” da ciência básica como ferramenta para o desenvolvimento tecnológico e prático. Estas abordagens requerem dados numéricos relacionados a diversas propriedades dos materiais. Existem três opções para obtenção de informação útil:

1. A puramente empírica: com extrapolação, esta estratégia é frequentemente não confiável ou mesmo perigosa;
2. A puramente teórica: esta é extremamente desejada, mas raramente com desenvolvimento adequado que viabiliza uso;
3. A semi-empírica: empírica, mas baseada em conceitos teóricos. Esta é a mais útil e aplicável para propósitos práticos.

Na área de polímeros a opção (2) é necessária na maioria das vezes e em alguns casos a única possível. O valor das técnicas de estimativa e predição é dependente de sua simplicidade, conforme VAN KREVELEN (1992), métodos complicados devem ser rejeitados.

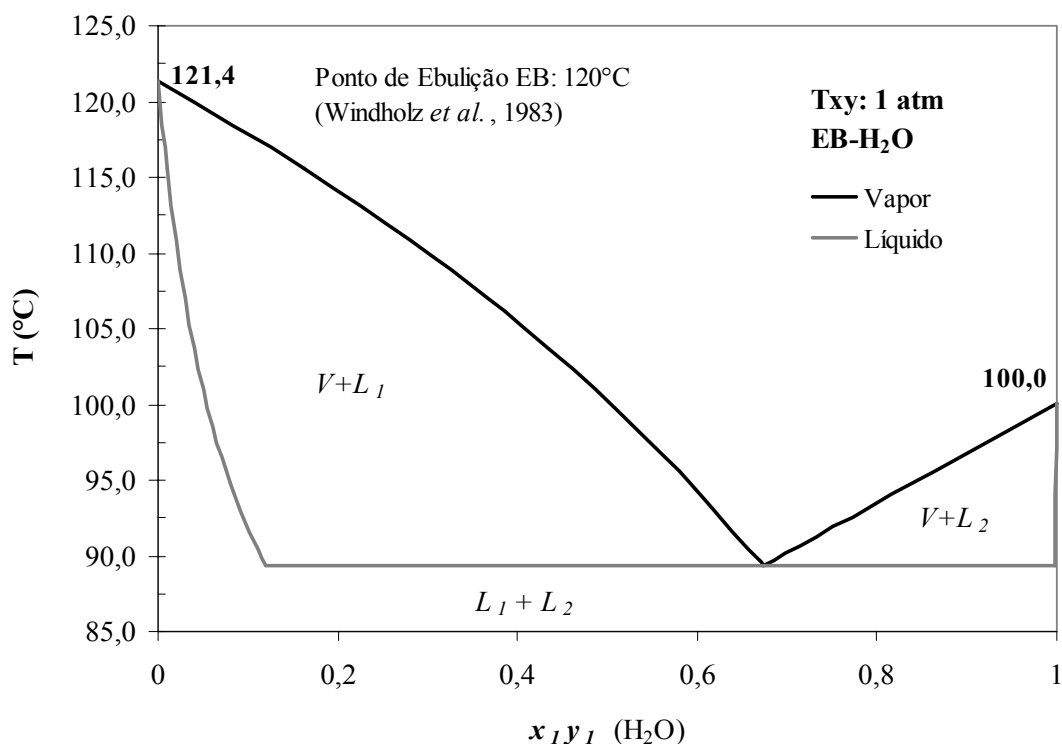
Durante as predições de propriedades requeridas pelo software PERVAP para a avaliação do processo de pervaporação deparou-se com a não existência de dados experimentais de viscosidade para o polímero POMS. A viscosidade, bem como os dados de entrada necessários para sua obtenção, foi predita por método de contribuição de grupos conforme teorias descritas na literatura (Van Krevelen, 1990) aplicadas no Capítulo IV.

## **V.3. CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA ETIL BUTIRATO-ÁGUA (EB-Água).**

Nesta seção apresentam-se os resultados para caracterização termodinâmica do sistema de estudo. Esta etapa foi realizada visando-se avaliar o equilíbrio de fases na condição de estudo proposta para as simulações que serão apresentadas neste capítulo.

Realizou-se a caracterização para o sistema Etil Butirato-Água empregando-se o simulador comercial Aspen Plus. Utilizou-se para cálculo do coeficiente de atividade o modelo termodinâmico UNIQUAC (“*Universal Quase-Chemical*”) com método UNIFAC para a predição dos parâmetros de interação binária do equilíbrio líquido-vapor.

As condições de azeotropia foram investigadas para os diagramas construídos com as pressões de 1 atm (101,32 kPa) e 0,003945 atm (0,3997 kPa). A segunda condição escolhida foi devido a tratar-se da pressão de operação dos estudos experimentais de pervaporação empregados na comparação com os dados simulados (Sampranpiboon *et al.*, 2000). A Figura V.4 apresenta o gráfico Txy para a condição de pressão de 1 atm. Os parâmetros UNIFAC preditos para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) são apresentados na Tabela V.1. A fase vapor foi considerada ideal. Não foram localizados dados experimentais para comparação com o diagrama construído a partir de dados obtidos com o software Aspen, porém observou-se que o ponto de ebulição para o EB atingido no diagrama proposto apresenta uma variação de 1,15% quando comparado ao valor experimental da literatura. Esta é uma maneira aproximada de validação dos cálculos. O valor experimental esta apresentado na Figura V.4 juntamente com os dados obtidos com o simulador Aspen.



**Figura V.4.** Diagrama de fases Txy para o sistema EB-H<sub>2</sub>O a 1 atm.

**Tabela V.1.** Parâmetros ELV do modelo UNIQUAC preditos com o método UNIFAC

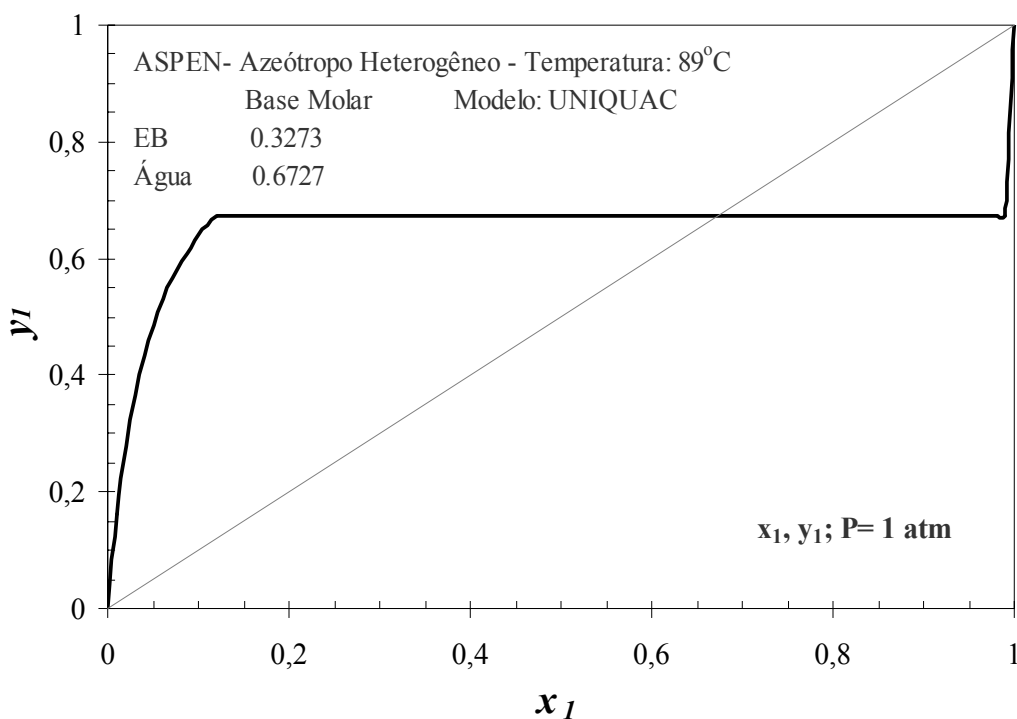
<b>Componente i (Etil Butirato)</b>	
<b>Componente j (Água)</b>	
<b>Fonte (Aspen)</b>	<b>R-PCES*</b>
<b>A<sub>ij</sub></b>	0,0
<b>A<sub>ji</sub></b>	0,0
<b>B<sub>ij</sub> (°C)</b>	-479,83
<b>B<sub>ji</sub></b>	-161,70
<b>C<sub>ij</sub> (1/°C)</b>	0,0
<b>C<sub>ji</sub></b>	0,0
<b>D<sub>ij</sub> (1/°C)</b>	0,0
<b>D<sub>ji</sub></b>	0,0

*\*Regression-Property Constant Estimation System. Notação usada pelo simulador Aspen quando há predição de parâmetros.*

A variação obtida foi considerada satisfatória e aceitável. Para a água o modelo apresentou valor compatível com ponto de ebulição. Conforme WALAS (1985), este diagrama apresenta fases líquidas que são parcialmente miscíveis ou imiscíveis. Observa-se a existência de um azeótropo heterogêneo. Na Figura V.5, apresenta-se o diagrama  $xy$  para a pressão de 1 atm e, também, dados de azeotropia. Com estas informações, decidiu-se manter a estratégia de uso do modelo UNIQUAC para construção do diagrama de fases para a pressão de estudo do processo de pervaporação.

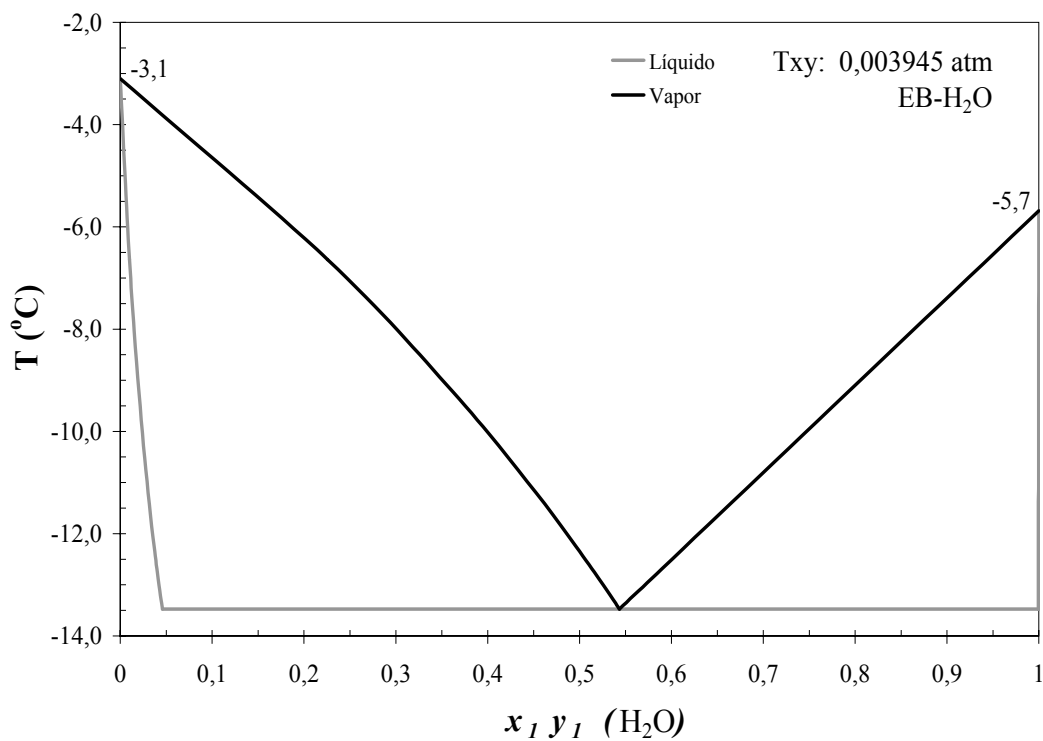
Após a verificação dos comportamentos do sistema e do modelo apresentados nas Figuras V.4 e V.5, conduziu-se o estudo do sistema para condição de pressão de interesse para a simulação do processo. Nas Figuras V.6 e V.7 são apresentados os diagramas  $T_{xy}$  e  $xy$  para a pressão de 0,003945 atm.

Os diagramas avaliados permitem confirmar as condições de equilíbrio de fases na alimentação do sistema de pervaporação. A temperatura proposta para as simulações encontra-se na zona líquida conforme pode ser constatado analisando-se a Figura V.6. O desempenho do modelo foi verificado calculando-se os pontos de ebulição do EB e da água através da equação de Antoine. Os valores obtidos foram,  $-3,2^{\circ}\text{C}$  e  $-5,6^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Deste modo, os desvios de 3% (superior) para o EB e 1,2% (inferior) para água, foram considerados satisfatórios.

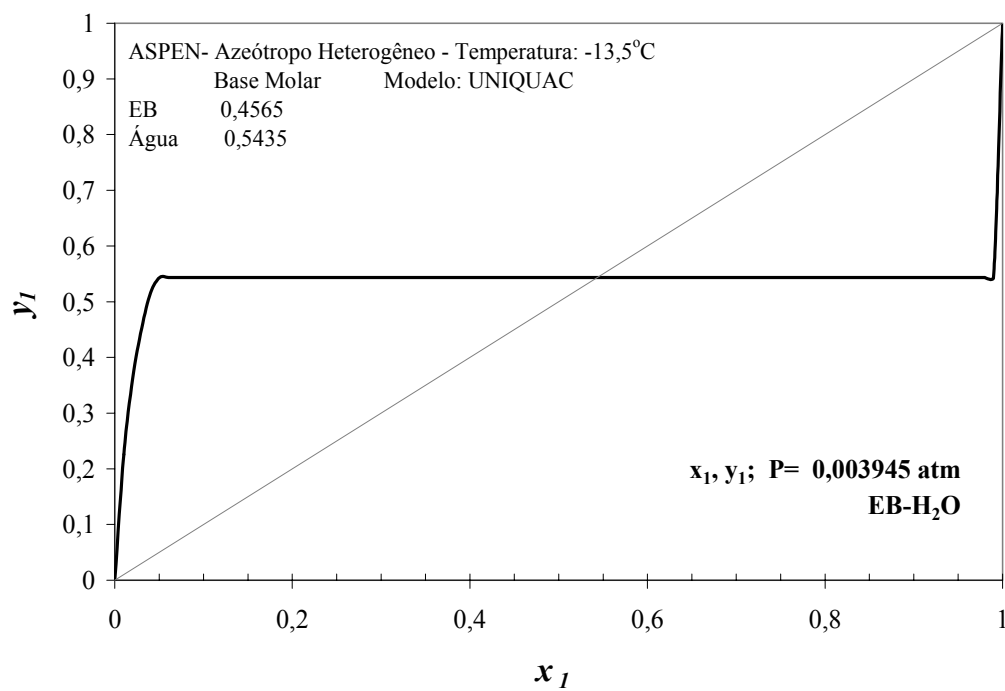


**Figura V.5.** Diagrama xy e azeotropia no sistema EB-  $\text{H}_2\text{O}$ : 1 atm.





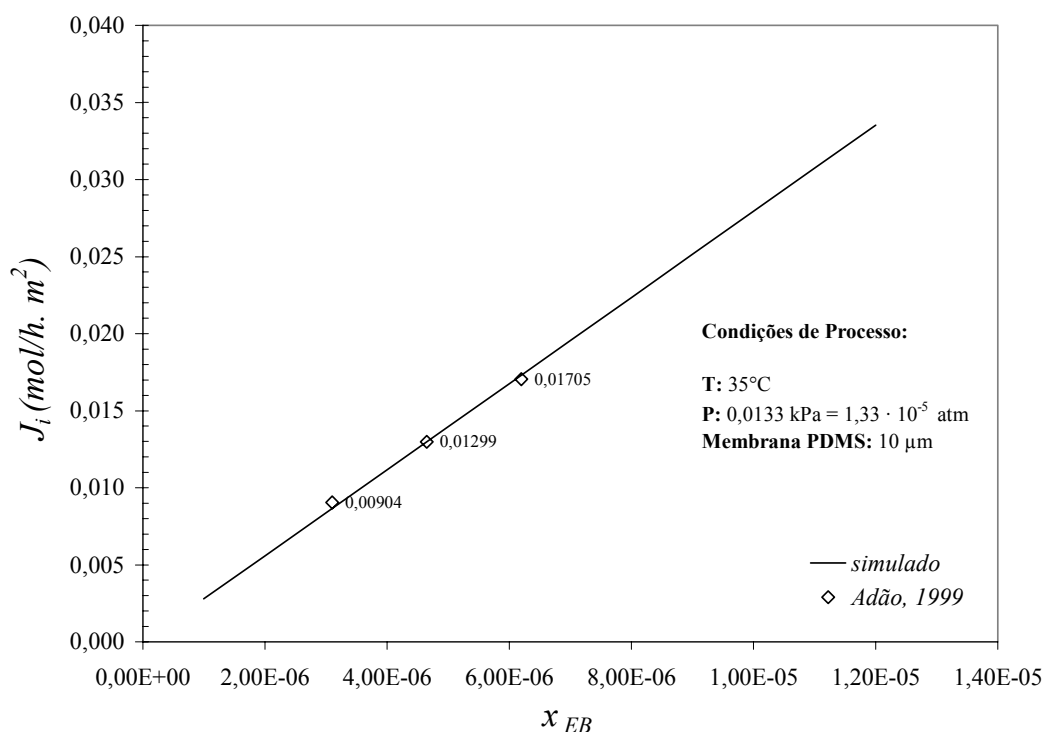
**Figura V.6.** Diagrama de fases Txy para o sistema EB-H<sub>2</sub>O a 0,003945 atm.



**Figura V.7.** Diagrama xy e azeotropia no sistema EB- H<sub>2</sub>O a 0,003945 atm

#### V.4. SIMULAÇÕES DA PERVAPORAÇÃO: EB- H<sub>2</sub>O e Etanol- H<sub>2</sub>O

Nesta seção serão apresentadas as simulações que antecederam o estudo final com as membranas de PDMS e POMS. A mistura com éster foi simulada no início do desenvolvimento desta tese, ou seja, após todo o trabalho de levantamento de parâmetros requeridos pelo modelo realizou-se o primeiro ensaio. Foram usados dados experimentais disponíveis no trabalho de mestrado de ADÃO (1999). A partir de uma tabela de dados experimentais com misturas ternárias (água-etanol-etil butirato), realizou-se uma estimativa para considerar a solução de alimentação como sendo somente água-etil butirato. O comportamento obtido para o fluxo de permeação de EB versus a fração molar na alimentação ( $x$ ) é apresentado na Figura V.8. Os resultados EB coincidiram com os experimentais. Observou-se, no entanto, uma grande discrepância dos dados de fluxo de permeação da água (L/h.m<sup>2</sup>), conforme apresentado na Figura V.9. Os dados experimentais ajustados não apresentaram um perfil consistente que permitisse constatar uma tendência de

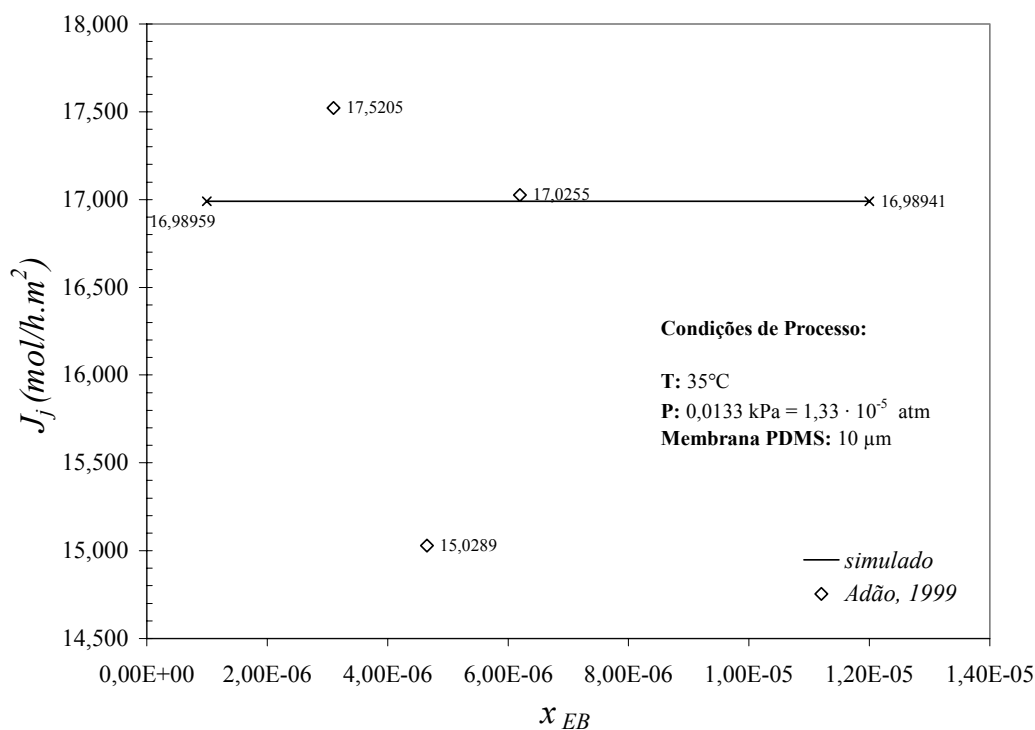


**Figura V.8.** Comparativo de fluxos parciais ( $J_i$ ) de permeação: Etil Butirato (EB)

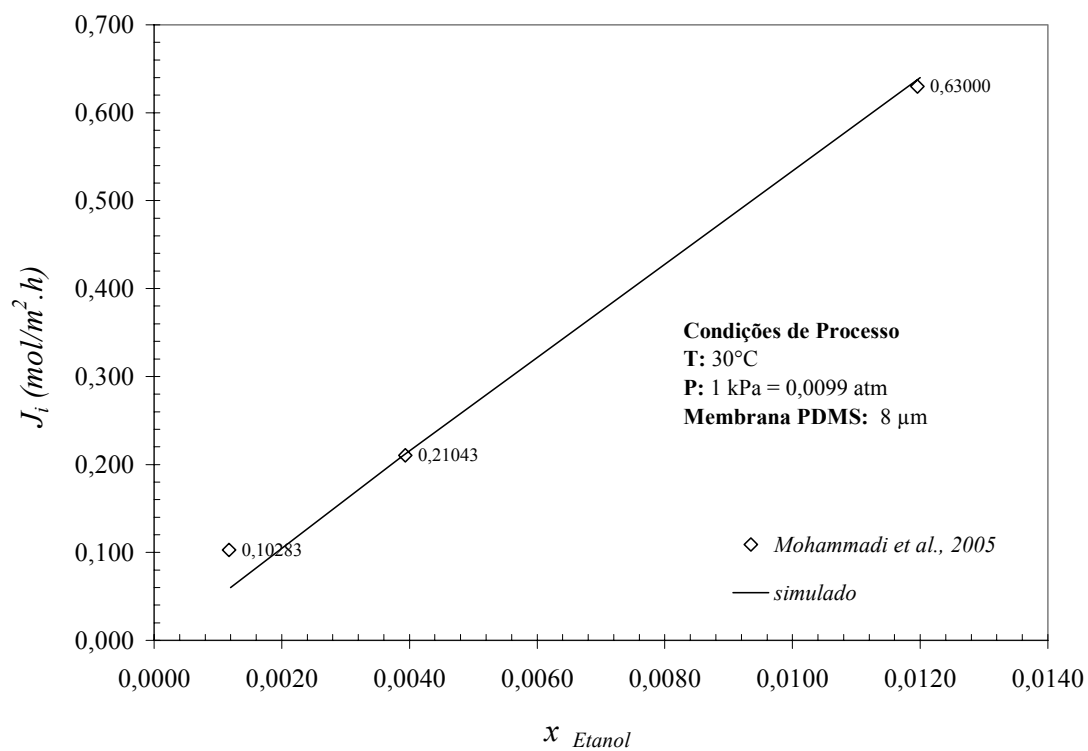
comportamento de processo. Devido ao perfil, praticamente, constante da água, foram revisados os cálculos de parâmetros antes da continuidade dos trabalhos. É importante ressaltar que todos os casos de estudo desta seção foram simulados com coeficientes de atividade preditos com dados ELV (Reid et al., 1987).

Após o processo de revisão dos cálculos, decidiu-se avaliar o modelo para simulação de uma solução diluída Etanol-Água. Tendo em vista que o modelo foi desenvolvido e validado com base neste sistema, entendeu-se ser uma estratégia adequada compreender o comportamento do modelo em uma condição diluída com sistema conhecido, e somente posteriormente dar sequência aos trabalhos. Então, foram realizadas simulações e comparativo com dados experimentais da literatura para o referido sistema (Mohammadi *et al.*, 2005). Os resultados são apresentados nas Figuras V.10 e V.11.

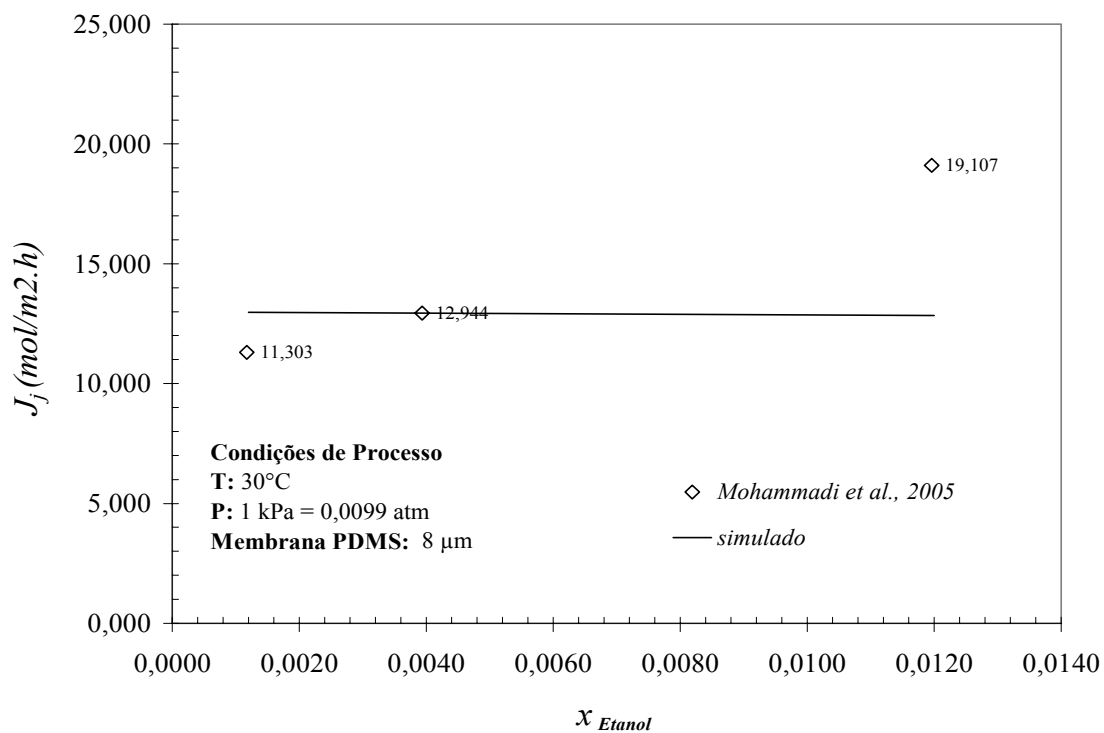
Os resultados para a mistura binária etanol-água apresentaram comportamento semelhante às simulações anteriores, ou seja, para o componente diluído houve um ajuste satisfatório e para a água o comportamento permaneceu praticamente constante. O estudo de coeficientes de atividade apresentado no Capítulo IV também foi motivado por este fenômeno no fluxo de água. Considerava-se a hipótese de haver possível melhoria nos



**Figura V.9.** Comparativo de fluxos parciais ( $J_j$ ) de permeação: Água.



**Figura V.10.** Comparativo de fluxos parciais ( $J_i$ ) de permeação: Etanol.



**Figura V.11.** Comparativo de fluxos parciais ( $J_j$ ) de permeação: Água.

perfis caso houvesse alguma tabela de parâmetros específica para casos diluídos, porém conforme foi apresentado, a ausência de valores para interação de alguns grupos não permitiu constatar esta consideração.

## V.5. SIMULAÇÕES PERVAPORAÇÃO PDMS e POMS : EB- H<sub>2</sub>O

O comportamento do fluxo de água relatado na seção anterior será discutido no decorrer da avaliação dos resultados das simulações PDMS e POMS.

Considerou-se que a mistura binária em estudo encontra-se no estado líquido e em equilíbrio na interface alimentação/membrana. Assim, assumiu-se o equilíbrio líquido-líquido para os cálculos dos coeficientes de atividade. Porém, foi realizada uma simulação de fluxos com os coeficientes calculados com ELL (Magnussen, 1981) e ELV (Reid *et al.*, 1987) para esclarecer melhor o comportamento do processo.

O trabalho de SAMPRANPIBOON *et al.* (2000) foi empregado para comparativos dos dados simulados com PDMS e POMS. Na Tabela V.2 são apresentadas as condições adotadas para as simulações finais com ELL. Parâmetros requeridos para o cálculo dos coeficientes de difusão ( $D_{\text{água}}$  e  $D_{\text{EB}}$ ) foram apresentados no Capítulo IV. Condições de pressão, temperatura e espessura de membrana foram consideradas conforme SAMPRANPIBOON *et al.* (2000).

**Tabela V.2.** Parâmetros para simulação da recuperação do EB.

Descritivo	PDMS	POMS
Espessura da membrana	10 $\mu$ m	10 $\mu$ m
Temperatura	30°C (303,15 K)	30°C (303,15 K)
Pressão permeado (“downstream”)	0,3997 kPa	0,3997 kPa
Número de Pontos Experimentais	3	3
$\gamma_{mi}(\text{EB})$ (m <sup>3</sup> /mol) – PERVAP (eq. V.10)	0,2948 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup>	0,4241 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup>
$\gamma_{mj}(\text{Água})$ (m <sup>3</sup> /mol) – PERVAP (eq. V.11)	0,1190 $\cdot$ 10 <sup>-11</sup>	0,1415 $\cdot$ 10 <sup>-11</sup>
$D_{\text{água}}$ (m <sup>2</sup> /h) – PERVAP (eq. V.16)	2,11 $\cdot$ 10 <sup>-16</sup>	2,12 $\cdot$ 10 <sup>-16</sup>
$D_{\text{EB}}$ (m <sup>2</sup> /h) – PERVAP (eq. V.16)	1,89 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup>	2,63 $\cdot$ 10 <sup>-8</sup>

### V.5.1. Pervaporação com membrana de PDMS: EB- H<sub>2</sub>O

Como primeira informação de processo apresenta-se a Tabela V.3 com os fluxos de permeado calculados com os valores obtidos para  $\gamma_{mi(EB)}$  e  $\gamma_{mj(água)}$ . Os resultados para estes parâmetros de foram calculados através da minimização de desvio conforme funções objetivas descritas para o modelo (equações V.20 e V.21). Os desvios de fluxo foram considerados toleráveis e conseqüentemente foram adotados os valores de  $\gamma_{mi(EB)}$  e  $\gamma_{mj(água)}$  para as simulações do processo de pervaporação.

Objetivando-se avaliar o perfil de vazões na alimentação e no retentado, efetuou-se um estudo considerando-se a fração molar na corrente de alimentação de  $5,0 \cdot 10^{-6}$  considerando-se uma perda hipotética no retentado com fração molar de  $1,0 \cdot 10^{-7}$ . Os dados obtidos para as vazões molares na alimentação, permeado e retentado foram: (a) 2392,853 mol/h ;( b) 16,094 mol/h; (c) 2376,759 mol/h, respectivamente. Neste cenário obteve-se uma recuperação de 98,01% de EB, um indicativo satisfatório para o desempenho. Com base nestes valores foi possível constatar a ordem de grandeza das vazões e decidiu-se proceder às simulações de desempenho de processo considerando-se a vazão de 2400 mol/h. Esta vazão de alimentação usada na etapa de avaliação da recuperação.

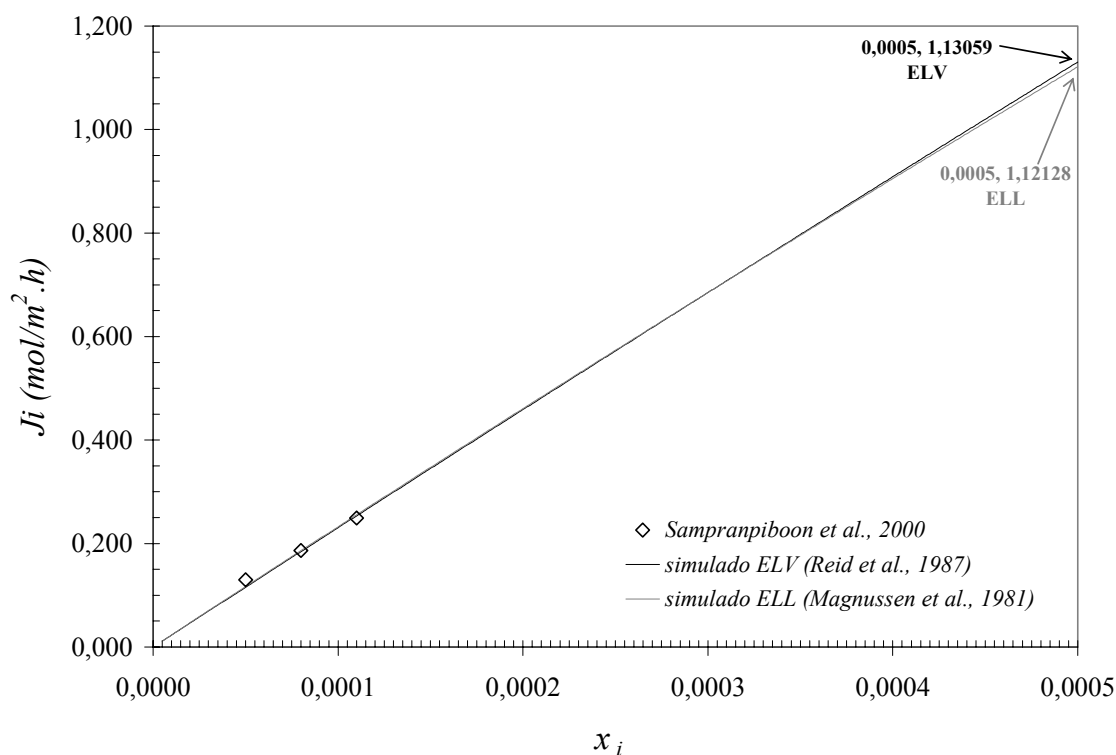
A Figura V.12 ilustra os dados de fluxos de permeado com os coeficientes de atividade calculados com as considerações de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido. Os fluxos de permeação de EB permitiram constatar que o modelo não demonstrou uma sensibilidade “crítica” para os diferentes métodos de predição do coeficiente de atividade avaliados. Analisando-se os últimos pontos simulados observa-se

**Tabela V.3.** Resultados de fluxos obtidos com os valores de  $\gamma_{mi}$  e  $\gamma_{mj}$

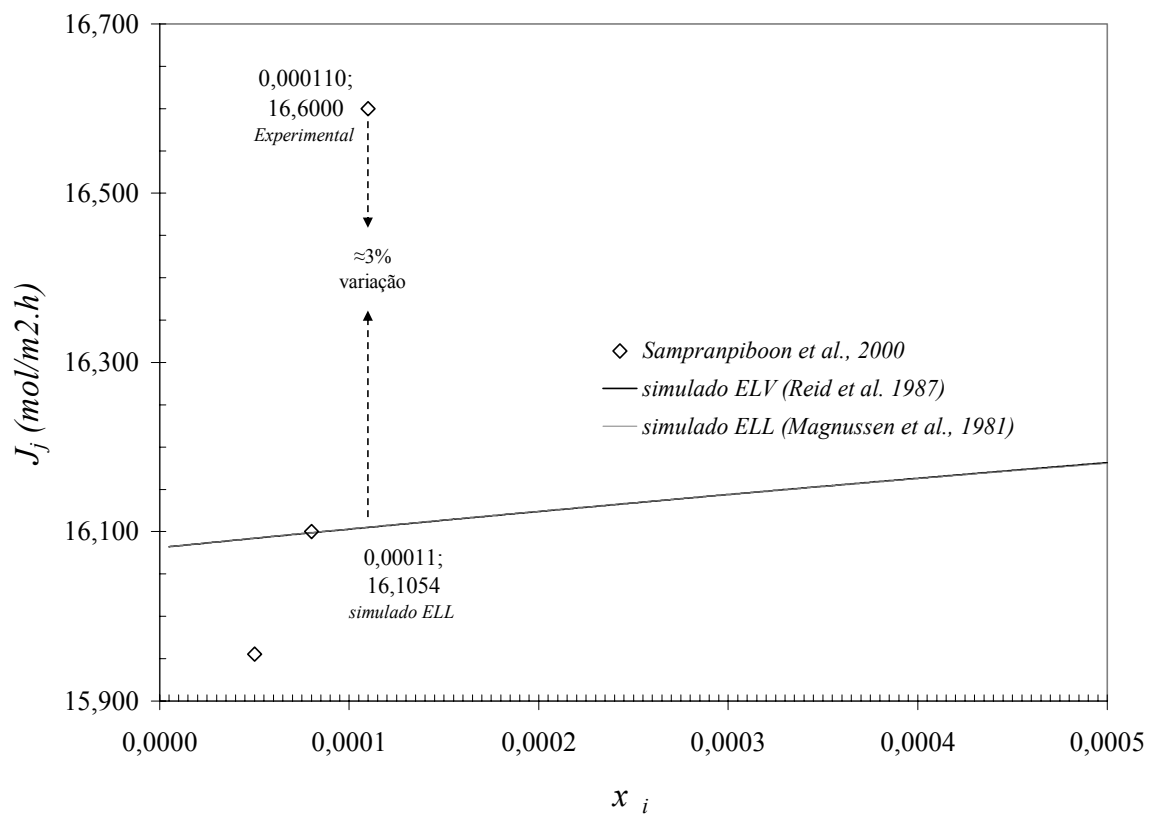
	$J_i$	Desvio $J_i$	$J_j$	Desvio $J_j$
$x_i$	(mol/h.m <sup>2</sup> )	(%)	(mol/h.m <sup>2</sup> )	(%)
0,00005	0,11664	-10,555	16,0949	0,873
0,00008	0,18631	-0,315	16,0996	- 0,002
0,00011	0,25560	2,568	16,1043	-3,025

uma variação de 0,82% (Figura V.12). Quando comparados os fluxos EB simulados (ELL) com os dados experimentais observou-se as seguintes variações para as frações molares disponíveis: (a) 0,00005 (10,4%); (b) 0,00008 (0,29%); 0,00011 (-2,54%). Para os fluxos de água as variações foram: (a) -0,85%; (b) 0,006%; (c) 3,01%. O perfil dos dados simulados para água (Figura V.13) não apresentou coincidência integral aos dados experimentais, os resultados demandaram uma busca de informações na literatura. Maiores comentários relacionados a este efeito serão apresentados no decorrer do capítulo.

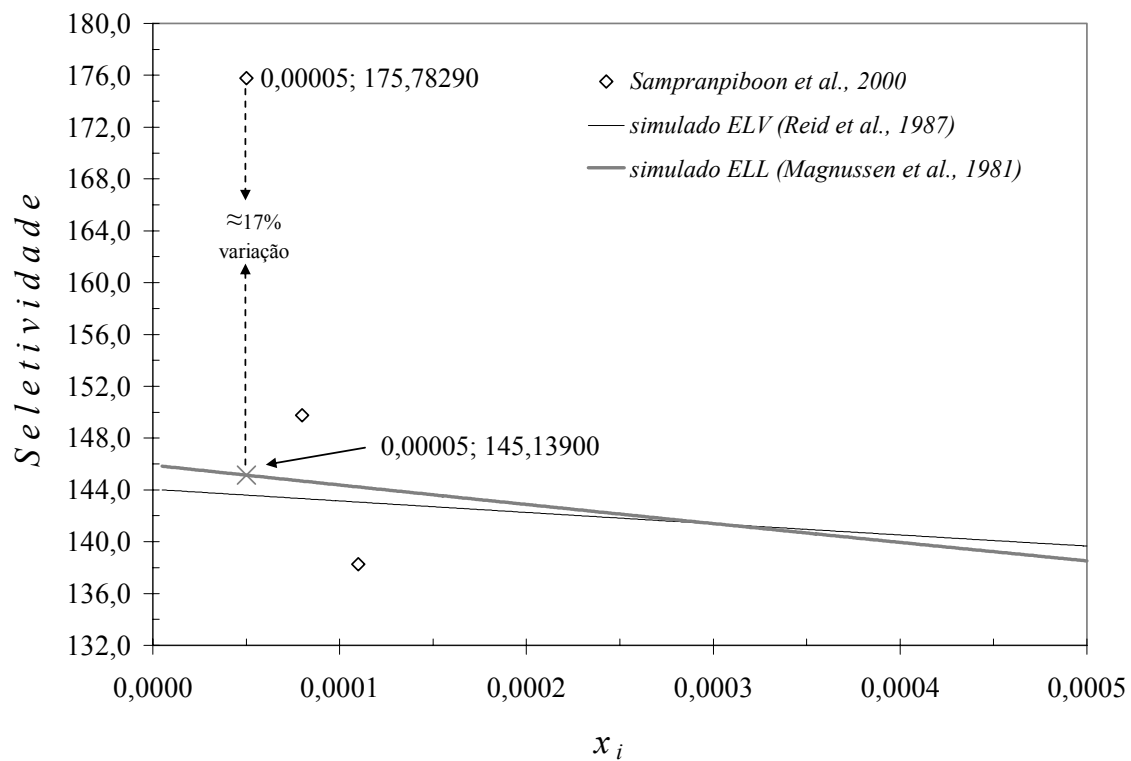
Os valores de seletividade sofrem diretamente a influência do comportamento dos fluxos de água (equação V.12) conforme pode ser observado na Figura V.14, as variações de -0,85% na permeação de água e 10,4% na permeação do EB, descritas no parágrafo anterior, geraram um valor simulado 17% menor do que o valor experimental para a fração molar EB de 0,00005, ou seja, o ponto mais distante da curva simulada. A concentração de



**Figura V.12.** Simulação da Permeação de EB: PDMS.



**Figura V.13.** Simulação da Permeação de Água: PDMS.

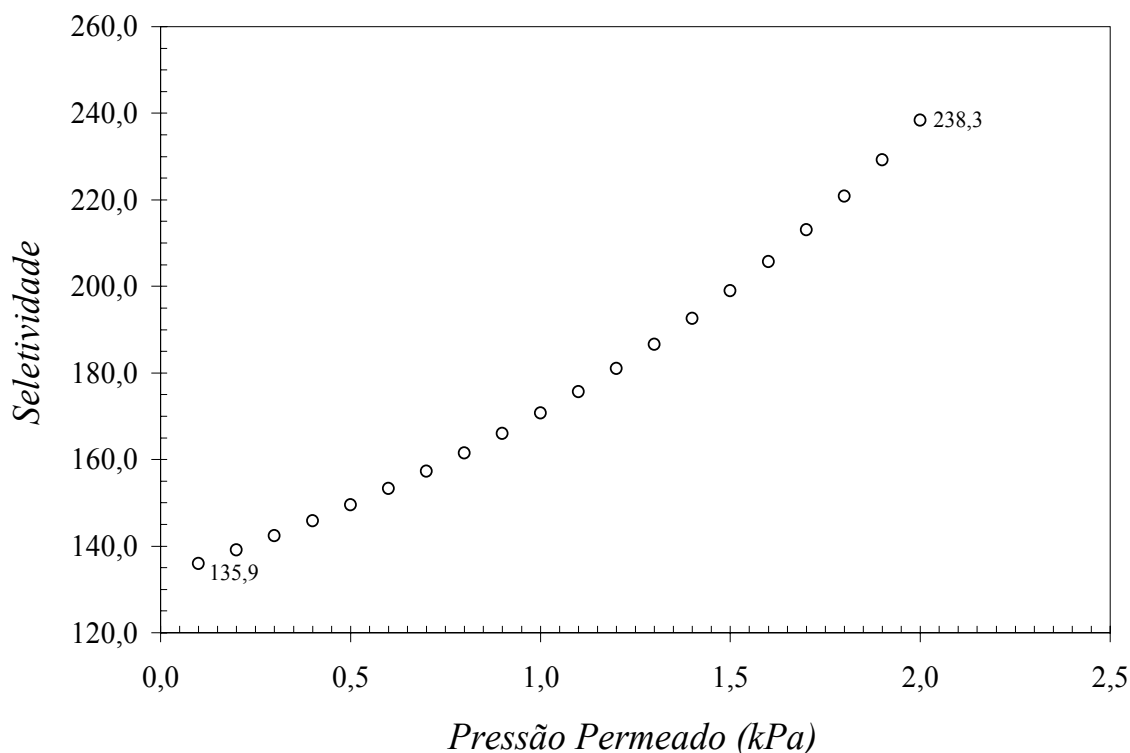


**Figura V.14.** Resultados de seletividade ( $\alpha$ ) com método UNIFAC ELV e ELL.

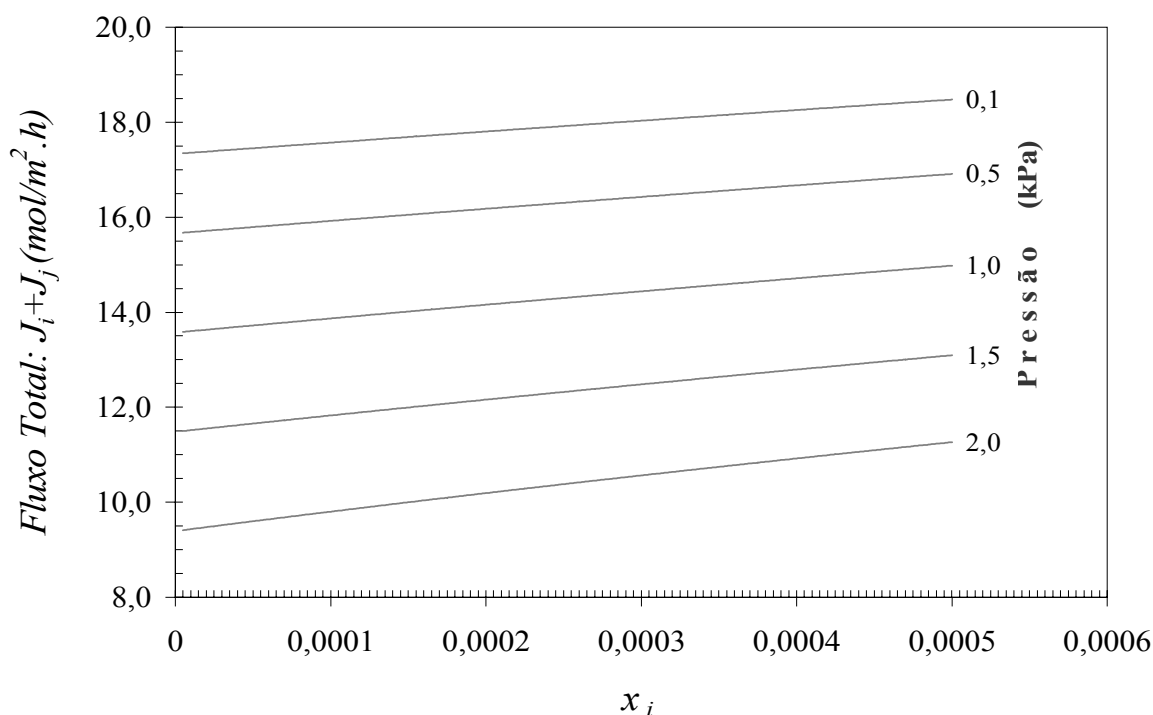


EB na alimentação tem influência nos valores de seletividade. Avaliando-se os extremos na faixa simulada observa-se uma variação de 5% com o aumento de 100 vezes na concentração (Figura 14). Cálculo efetuado considerando-se a seletividade nas frações molares de 0,000005 (145,83) e 0,0005 (138,52). Neste caso há maior permeação de água. Porém como as concentrações são diluídas ponderações econômicas de processo sempre devem ser consideradas para tomada de decisões podendo haver casos em que seja inviável a operação na seletividade máxima. Na Figura V.15 apresenta-se os resultados obtidos para a avaliação do impacto da pressão de permeado na seletividade. É importante enfatizar que quanto menor pressão maior a demanda de energia e consequentemente o processo mais oneroso. Na Figura V.16 são exibidos os dados obtidos na avaliação do impacto da pressão no fluxo total de permeado, ou seja, água+EB.

Ao avaliar-se a Figura V.16 constata-se uma possível vantagem em operar-se com pressões de vácuo menores, porém esta conclusão não deve ser feita antes da análise dos fluxos parciais de permeação que são apresentados na Figura V.17. A análise isolada da



**Figura V.15.** Seletividade versus pressão de permeado-PDMS:  $x_i = 5,0 \cdot 10^{-6}$ , 30°C.

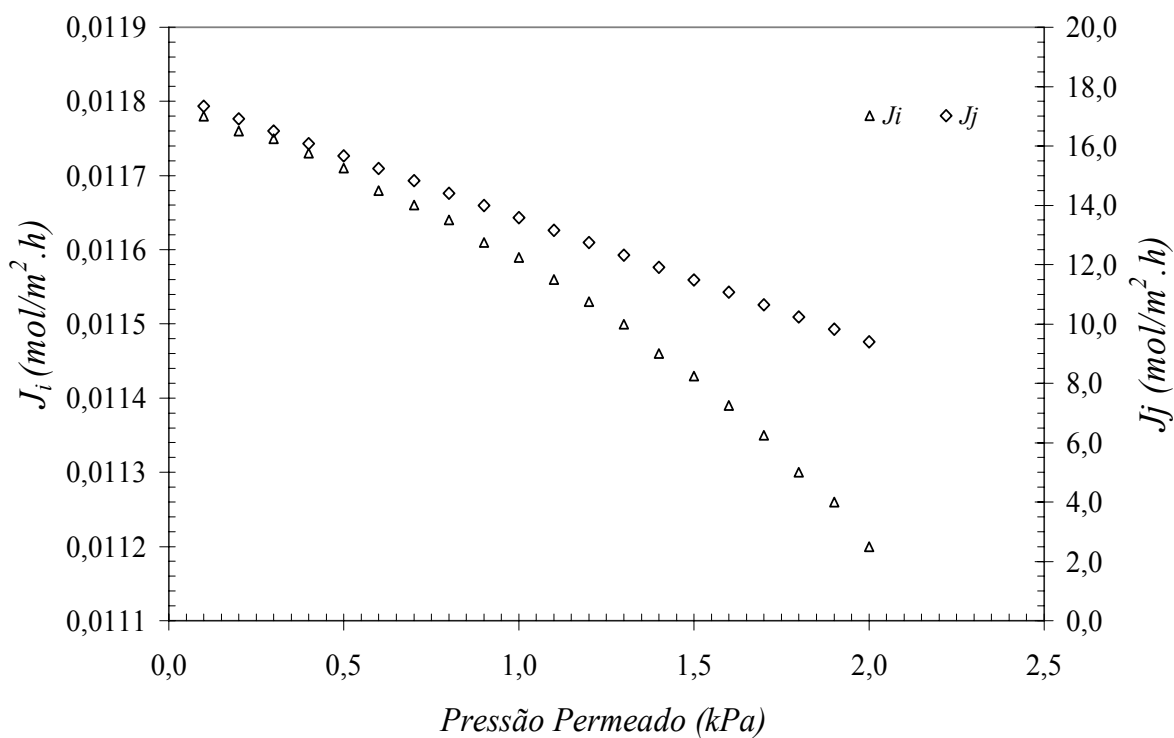


**Figura V.16.** Impacto da pressão no fluxo total de permeação-PDMS: 30°C.

Figura V.16 poderia induzir a tomadas de decisão equivocadas. Operando-se a baixas pressões de vácuo, há sim um aumento no fluxo total, porém a permeação de ambos os componentes é favorecida, deste modo, uma pior seletividade é esperada devido ao incremento no fluxo de permeação de água. Situação que pode ser constatada ao retornar-se a Figura V.15 onde se observou uma variação de seletividade de 135,6 a 238,3.

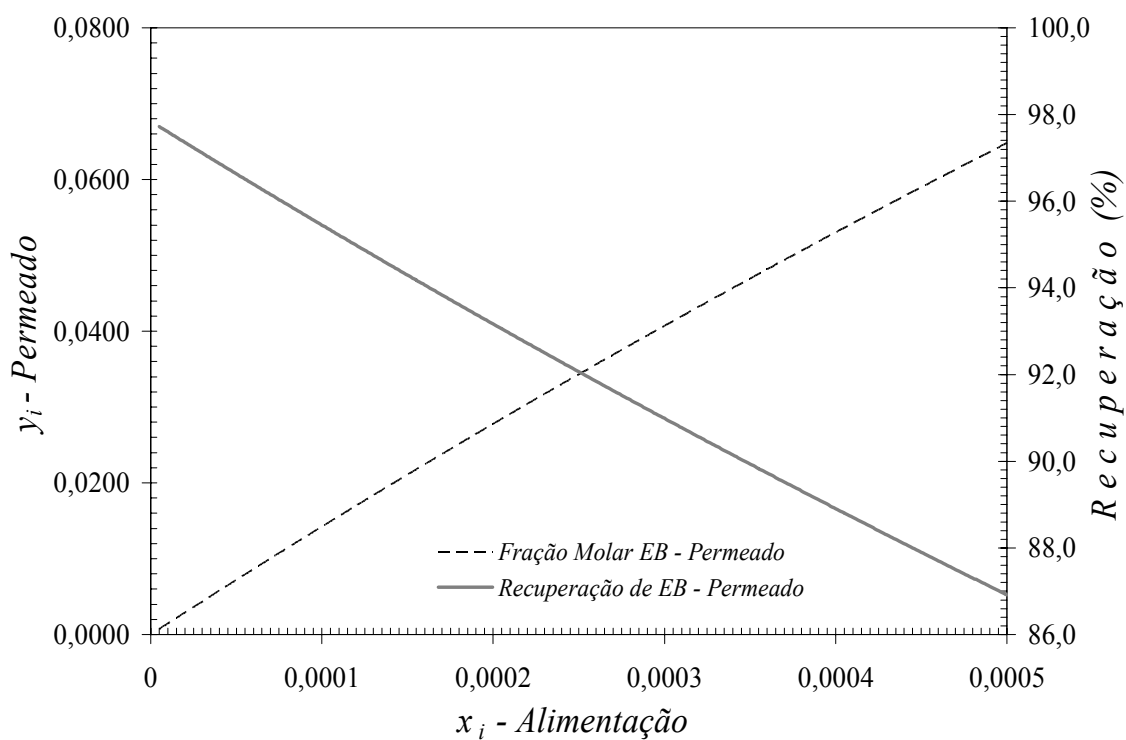
Tendo em vista que aromas são produtos de alto valor agregado, há necessidade de se considerar aspectos da engenharia de processos associados a fatores econômicos para decisões relacionadas a condições de operação. Uma possibilidade inicial de operação promissora para o cenário apresentado na Figura V.17, seria a operação na região de 1,5 kPa, porém ainda especulativa.

Na Figura V.18 os resultados obtidos para a análise dos dados de concentração do EB no permeado são relacionados a taxas de recuperação em função da concentração deste componente na alimentação. Foi possível observar que com o aumento na concentração mantendo-se as demais variáveis constantes, há uma diminuição na recuperação e consequentemente na seletividade (Figura V.14).

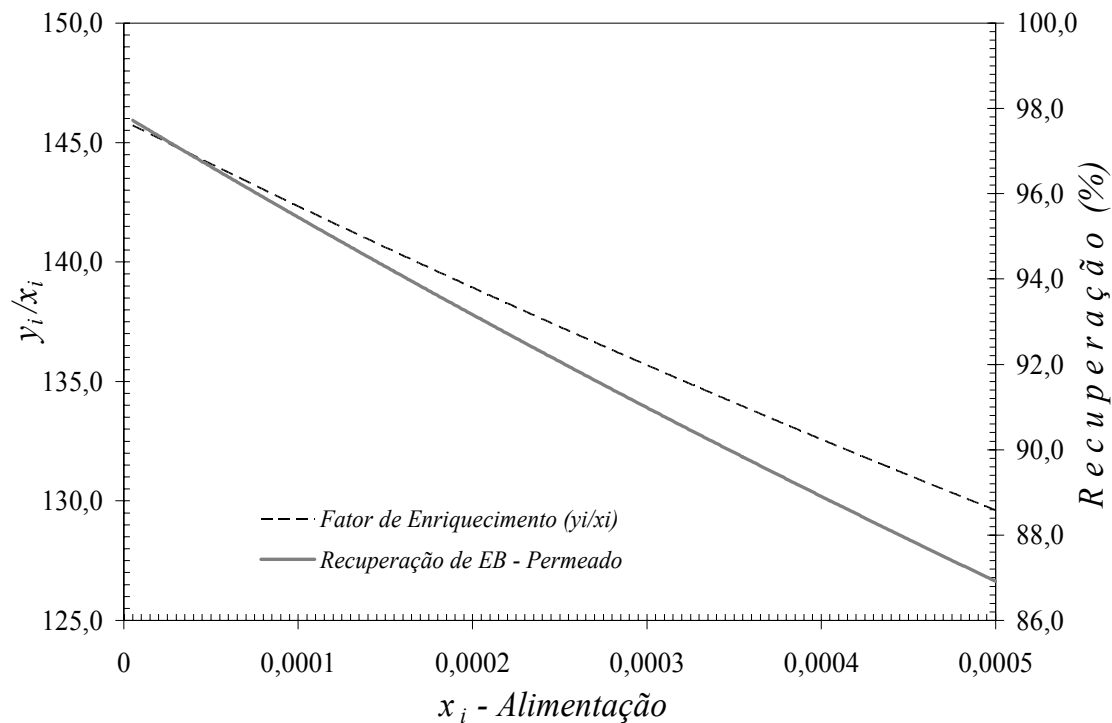


**Figura V.17.** Impacto da pressão nos fluxos parciais de permeação-PDMS:

$$x_i = 5,0 \cdot 10^{-6}, 30^\circ\text{C}.$$



**Figura V.18.** Recuperação em função de  $x_i$  na corrente de alimentação: PDMS.



**Figura V.19.** Recuperação e enriquecimento da corrente de permeado ( $y_I/x_I$ ): PDMS.

Na Figura V.19 apresentam-se os resultados de enriquecimento da corrente de permeado ( $y_I/x_I$ ) juntamente com os dados de recuperação também apresentados na figura anterior.

### V.5.2. Pervaporação com membrana de POMS: EB- H<sub>2</sub>O

Inicialmente apresenta-se a Tabela V.4 com os fluxos de permeado calculados com os valores obtidos para  $\gamma_{mi}$  (EB) e  $\gamma_{mj}$ (água) com a estratégia de minimização do desvio conforme a função objetiva do modelo. Adotou-se o mesmo procedimento da seção anterior, ou seja, considerando-se a fração molar na corrente de alimentação de  $5,0 \cdot 10^{-6}$  considerou-se uma perda hipotética tolerável no retentado com fração molar de  $1,0 \cdot 10^{-7}$ . Os dados obtidos para as vazões molares na alimentação, permeado e retentado foram: (a) 2315,85 mol/h ;(b) 13,57 mol/h; (c) 2302,28 mol/h, respectivamente. Com base nestes valores foi possível constatar a ordem de grandeza das vazões e decidiu-se proceder às simulações de desempenho de processo considerando-se a vazão de 2400 mol/h.

Simulou-se uma ampla faixa de concentração para a avaliação do fluxo de permeação do EB. Na Figura V.20 são apresentados os resultados de fluxos de permeado. Os dados permitem observar uma aderência satisfatória da reta simulada aos dados experimentais. Na Figura V.21 estão expressos os resultados de fluxos de permeado para a água. O comportamento praticamente constante prevaleceu também nos ensaios com POMS. Observa-se uma variação de 10,8% considerando-se o ponto experimental (fração molar, fluxo) mais distante da reta simulada.

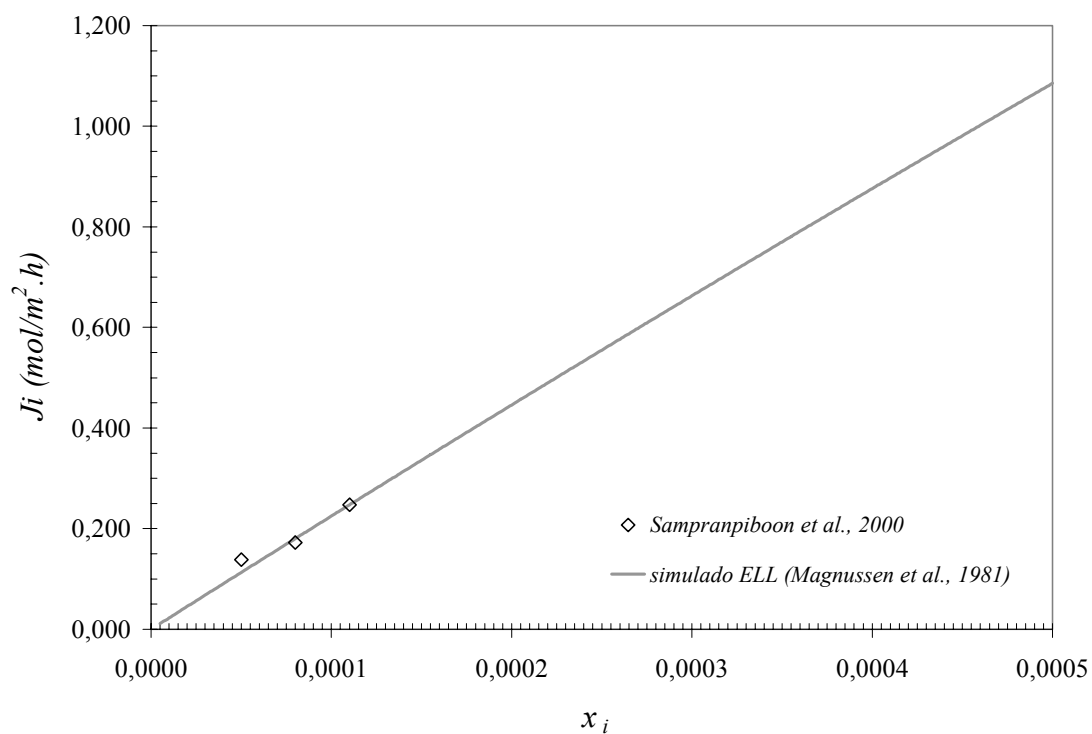
Os dados de seletividade são apresentados na Figura V.22, o perfil da reta simulada sofreu influência dos resultados de fluxo de água simulados. Para a seletividade calculada, obteve-se uma variação 14,8% menor do que o dado experimental. A tendência decrescente observada nos dados experimentais apresentou-se de forma mais tênue nos dados simulados.

Observando-se a Figura V.23 constata-se um ganho de seletividade com relação a membrana de PDMS, no extremo inicial do gráfico observa-se um valor de seletividade superior em 13% na membrana de POMS (156,2 contra 135,9 na membrana de PDMS).

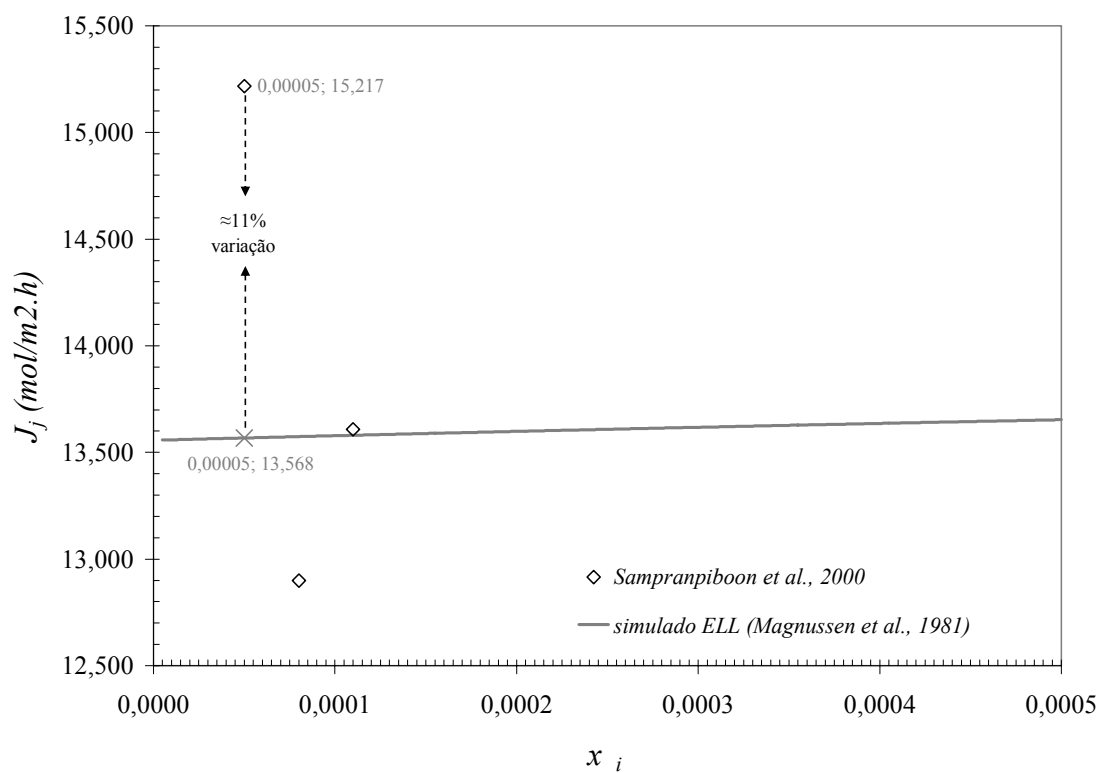
Analisando-se o gráfico construído com os dados de fluxo total de permeado para avaliação da influência da pressão, observa-se superioridade da membrana de PDMS em relação a membrana de POMS. Tomando, por exemplo, a corrente de alimentação com fração molar de 0,0005 e a pressão de 0,1 kPa a membrana de POMS apresenta fluxo de aproximadamente 16 mol/m<sup>2</sup>.h (Figura V.24). Por outro lado a membrana de PDMS para as mesmas condições apresenta fluxo aproximado de 18,5 mol/m<sup>2</sup>.h (Figura V.16), um ganho de 13,5% no desempenho de permeação total.

**Tabela V.4.** Resultados de fluxos obtidos com os valores de  $\gamma_{mi}$  e  $\gamma_{mj}$

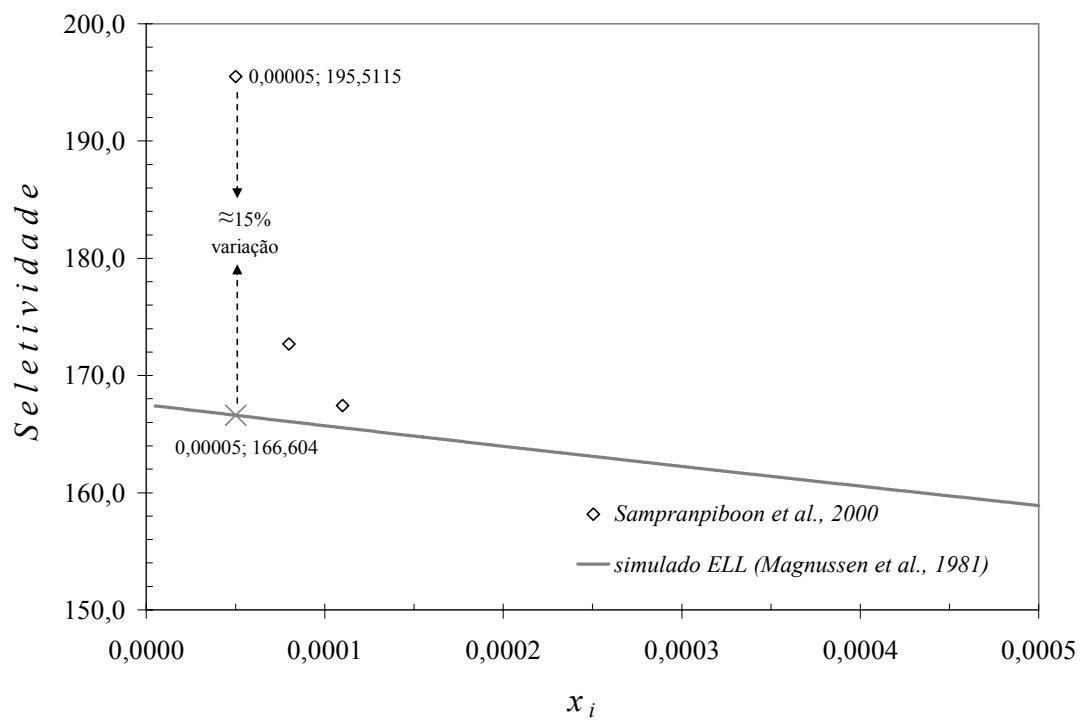
	$J_i$	Desvio $J_i$	$J_j$	Desvio $J_j$
$x_i$	(mol/h.m <sup>2</sup> )	(%)	(mol/h.m <sup>2</sup> )	(%)
0,00005	0,11289	-18,372	13,5698	-10,823
0,00008	0,18031	4,404	13,5750	5,232
0,00011	0,24730	0,001	13,5808	-0,202



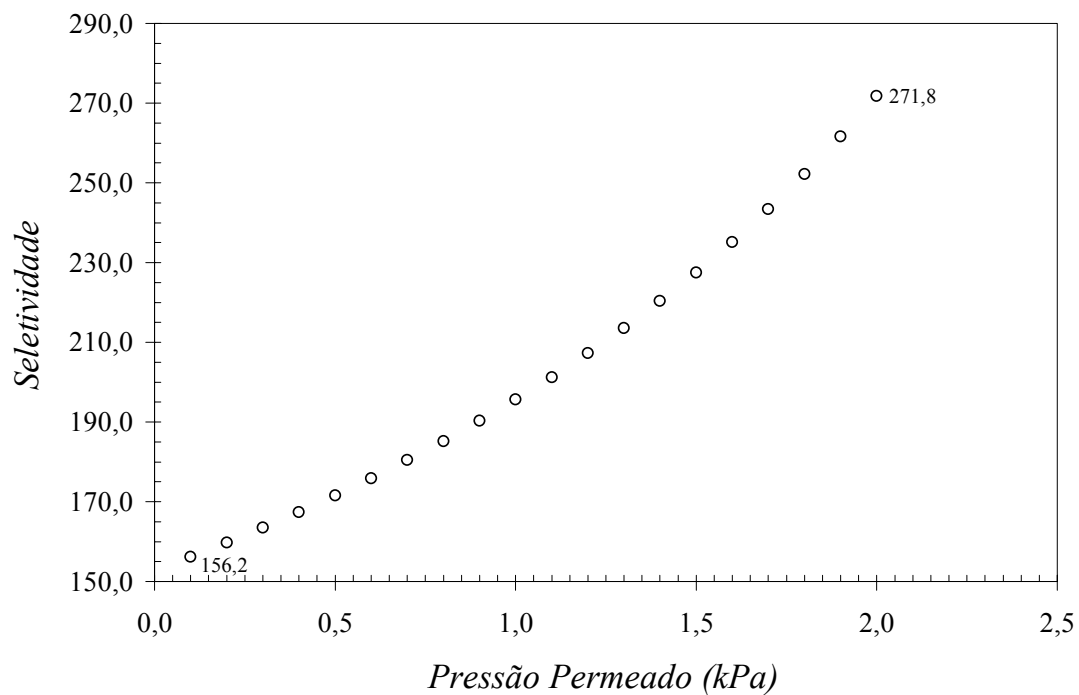
**Figura V.20.** Simulação da permeação de EB: POMS.



**Figura V.21.** Simulação da permeação de Água: POMS



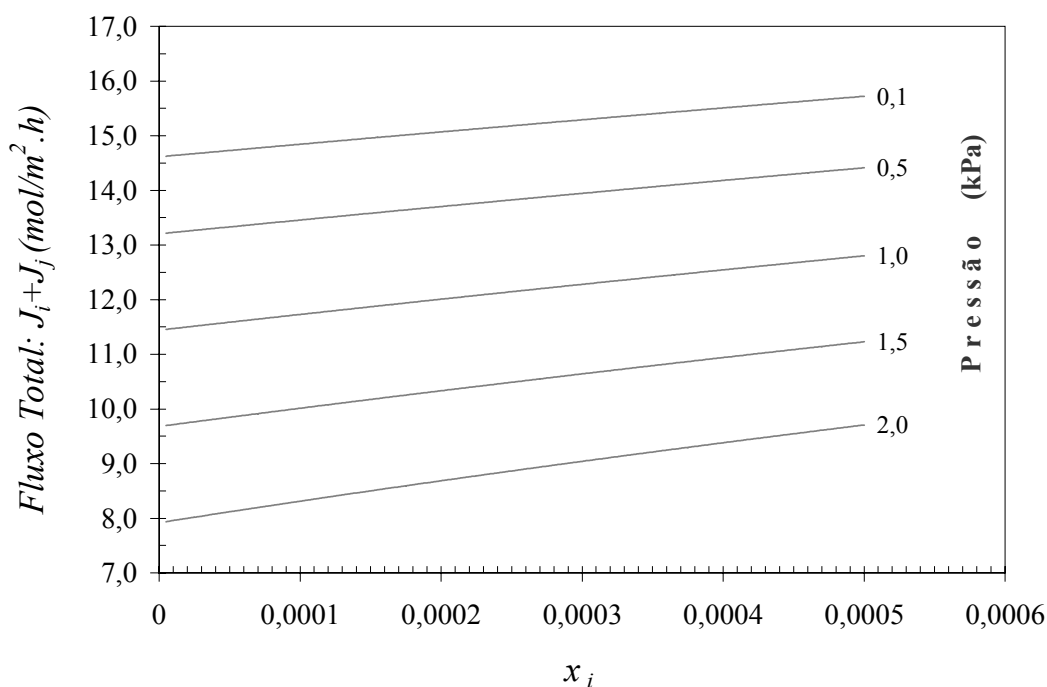
**Figura V.22.** Resultados de seletividade ( $\alpha$ ): POMS



**Figura V.23.** Seletividade versus pressão de permeado - POMS:  $x_i = 5,0 \cdot 10^{-6}$ , 30°C.

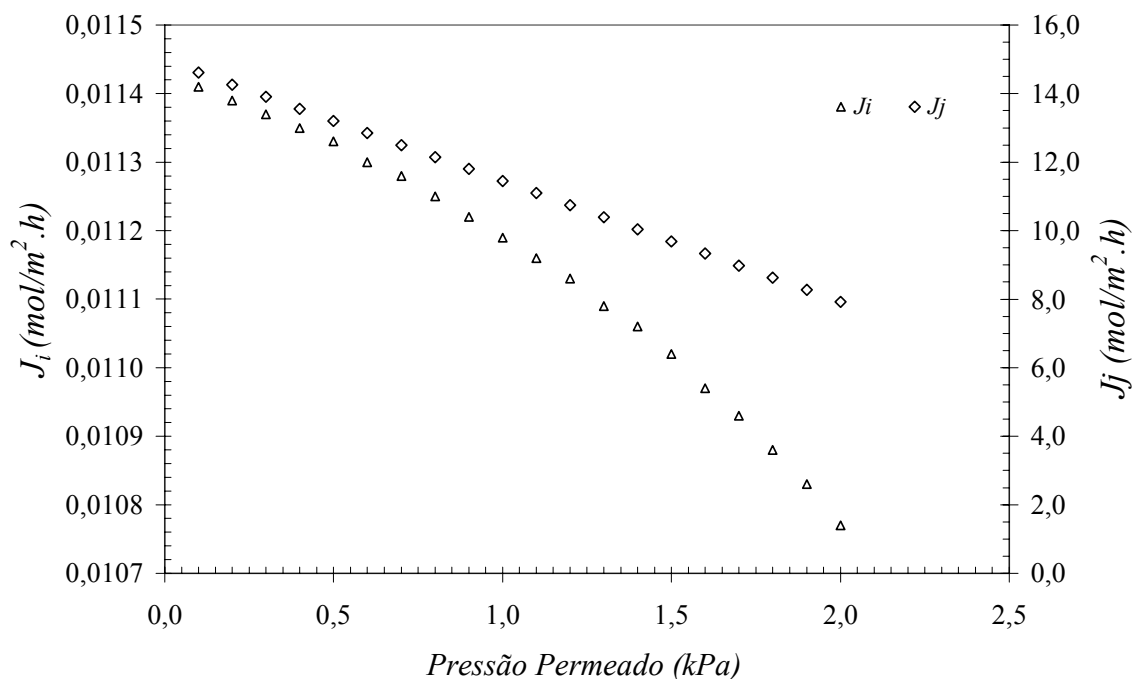
Observa-se a superioridade da membrana de PDMS em toda faixa de pressão avaliada, na maior pressão de estudo (2,0 kPa) o desempenho da membrana de PDMS apresentou-se superior em 14%.

A avaliação dos fluxos parciais possibilita uma visão mais ampla para uma possível tomada de decisão com relação ao desempenho das membranas. Embora a membrana de PDMS tenha apresentado fluxo total de permeação superior, uma análise com foco nos fluxos de EB se fez necessária. Tomando-se como referência a pressão de 2,0 kPa com fração molar de 0,0005 e analisando-se os fluxos de EB (Figuras V.17 e V.25), observa-se uma “vantagem” da PDMS de 9% em fluxo (0,0112 mol/h.m<sup>2</sup> contra 0,01017 mol/h.m<sup>2</sup> na membrana de POMS), influência não transmitida a outra variável de interesse, a seletividade. A seletividade neste ponto de análise apresenta uma inversão favorável a membrana de POMS (Figura 15 e 23), sendo os valores 271,8 contra 238,3 (PDMS). Para a seletividade a membrana de PDMS é superada em 12%, cenário explicado pela superioridade hidrofóbica do polímero POMS que proporcionou um fluxo de água 16% menor na referida condição de pressão e fração molar. Ponderações técnicas precisam ser



**Figura V.24.** Impacto da pressão no fluxo total de permeação-POMS: 30°C.





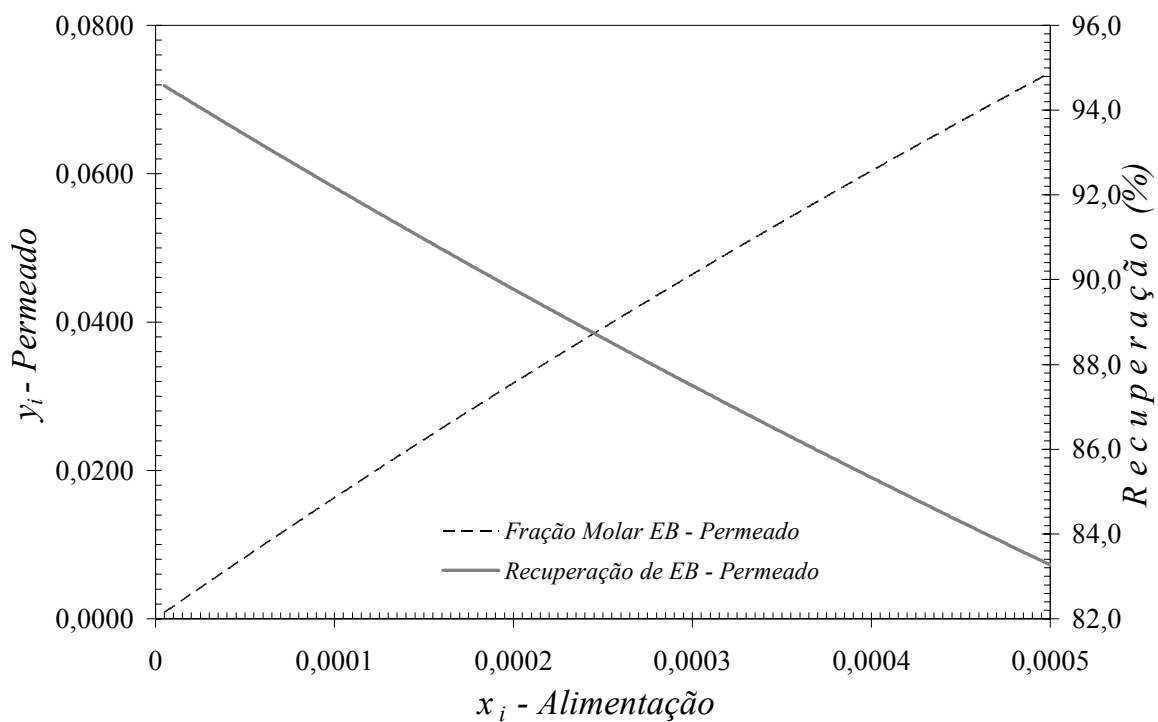
**Figura V.25.** Impacto da pressão nos fluxos parciais de permeação-POMS:

$$x_i = 5,0 \cdot 10^{-6}, 30^\circ\text{C}.$$

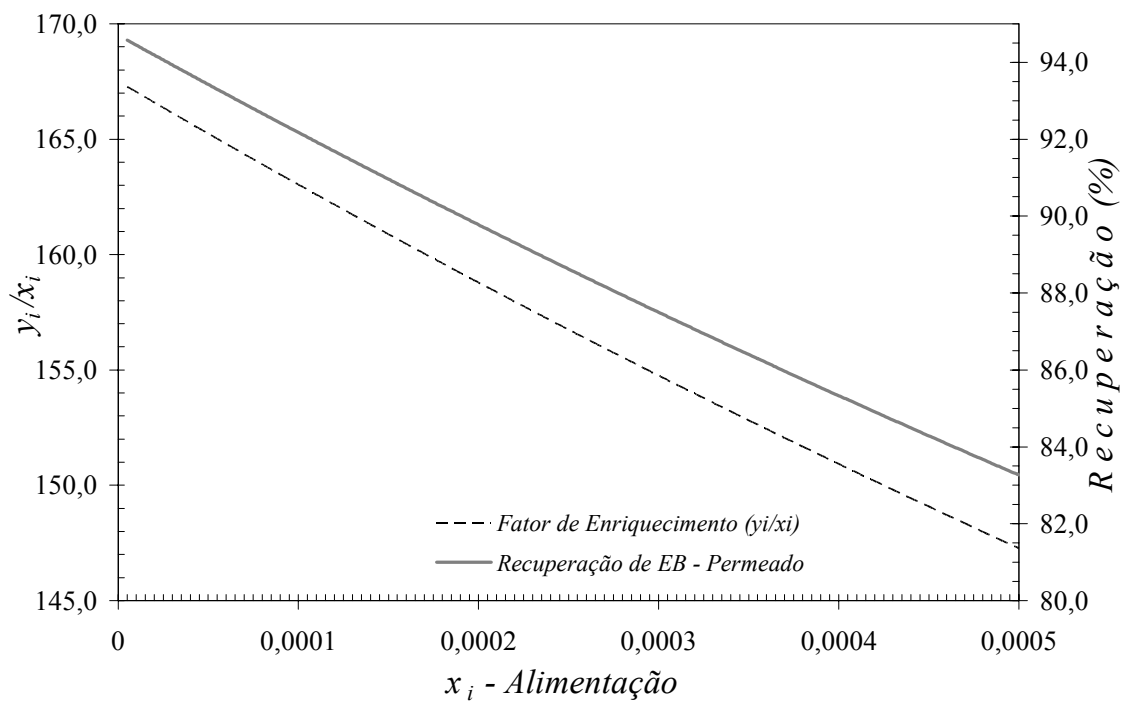
associadas a aspectos econômicos para decisões coerentes do ponto de vista operacional. Porém, os dados permitem apontar a membrana de POMS como promissora para recuperação do éster estudado.

Um panorama da recuperação em função da concentração de EB na corrente de permeado é apresentado na Figura V.26. Na Figura V.27 foi mantido o eixo da recuperação e substituiu-se o eixo da fração molar da figura anterior por valores de fator de enriquecimento, razão da concentração de EB no permeado pela fração molar na alimentação. Foi possível constatar que mesmo com recuperações inferiores a 84%, é possível a obtenção de enriquecimentos superiores a 100 vezes.

Os fluxos de água constantes observados nas simulações têm sido reportados na literatura em discussões de trabalhos experimentais de diversos autores. Observa-se que o fluxo de água é independente da concentração dos componentes orgânicos diluídos. Em alguns estudos, os fluxos de ésteres aumentaram linearmente com o aumento na concentração de alimentação. No entanto, o fluxo de água diminuiu levemente com o aumento da concentração de ésteres. No caso do fluxo de água constatou-se não haver



**Figura V.26.** Recuperação em função de  $x_i$  na corrente de alimentação: POMS.



**Figura V.27.** Recuperação e enriquecimento da corrente de permeado ( $y_i/x_i$ ): POMS.

dependência considerável da concentração molar dos ésteres na alimentação devido à concentração de água na alimentação ser considerada praticamente constante. A presença de compostos hidrofóbicos na alimentação implica em um aumento na resistência ao transporte e, assim, em uma pequena diminuição no fluxo de água. O fluxo total de permeação aumenta devido ao aumento de concentração de ésteres na alimentação (Baker *et al.*, 1997; Djebbar *et al.*, 1998; Song *et al.*, 2004; Pereira *et al.*, 2006; Schafer e Crespo, 2007).

Na pervaporação de compostos voláteis diluídos, a sorção líquida no lado da alimentação é considerada ideal (regime da lei de Henry). As membranas hidrofóbicas são moderadamente plastificadas no lado da alimentação como resultado da sorção do composto orgânico. Isto ocorre devido à grande quantidade de água presente na alimentação. Este comportamento foi observado experimentalmente e em estudos de simulação molecular. FRITZ E HOFMANN (1997) realizaram um estudo de simulação molecular dinâmica para avaliar a transferência de massa da mistura etanol-água através de uma membrana de PDMS. Constataram dois efeitos competitivos na interface com a membrana. Um alto incremento na concentração de etanol influenciou a dinâmica de inchamento (“swelling”) do polímero, por outro lado, a presença de moléculas de água causou um efeito diminutivo no inchamento. Em casos onde o inchamento da membrana é desprezível e para sistemas com comportamento ideal, o fluxo do composto deve variar linearmente com a concentração na alimentação, enquanto o fluxo de água poderá permanecer constante.

A camada limite é outro ponto importante a ser comentado neste estudo. O modelo proposto e usado no desenvolvimento do software PERVAP considera o transporte apenas na camada ativa da membrana, ou seja, o efeito da camada limite foi desprezado. Para misturas diluídas usualmente considera-se a influência observando-se a razão da resistência da camada limite pela camada ativa da membrana. Quanto maior o valor, maior o efeito da camada limite nos fluxos de permeação. Há casos na literatura em que a permeação de compostos de aroma foi governada pelas condições hidrodinâmicas no lado da alimentação o que tornou a resistência da membrana praticamente irrelevante. Sendo assim, constata-se que não somente a espessura da membrana deve ser considerada na busca por melhorias no desempenho de permeação, mas também aspectos relacionados às condições operacionais

que promovam turbulência suficiente para minimizar o efeito da camada limite (Karlsson e Tragardh, 1993; Sampranpiboon *et al.*, 2000).

## **V.6. CONCLUSÃO**

As simulações permitiram comparar o desempenho das membranas de PDMS e POMS sob diferentes condições de processo.

A membrana de POMS apresentou resultados superiores de permeação para o etil butirato, o que proporcionou a obtenção de maiores valores de seletividade. Embora tenha favorecido maior permeação à água, e consequentemente menor seletividade, a membrana de PDMS não pode ser descartada como possível alternativa para a aplicação. Dados econômicos associados a dados técnicos de desempenho do processo podem favorecer o uso do polímero PDMS em detrimento do POMS.

A condição de alimentação considerada nas simulações proporcionou a obtenção de resultados de enriquecimento superiores a 100 vezes, com melhor desempenho para a membrana POMS.

A modelagem gerou resultados compatíveis com os dados experimentais. Os resultados encorajam estudos com outros sistemas diluídos, o efeito constante observado nos fluxos de permeação da água não limita a aplicação do modelo. Conforme mencionado, o efeito constante é um fato e tem sido objeto de estudos científicos para melhor compreensão.

A proposta preditiva empregada para obtenção de propriedades do POMS para posteriormente calcular a difusividade viabilizou o estudo com este polímero. Conclui-se desta forma, que a abordagem preditiva torna o modelo mais versátil.

## **CAPÍTULO VI**

### **CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com os resultados apresentados, todos os objetivos do trabalho foram realizados. Neste capítulo apresentam-se conclusões sucintas tendo em vista que especificidades foram tratadas ao final de cada etapa realizada na tese.

A aplicação dos PSM no processamento de sucos de frutas tem sido amplamente estudada conforme observado no decorrer do trabalho. O processo de OI apresenta-se de forma promissora para concentração de correntes cujo processamento sob condições moderadas de temperatura seja requerido. A pervaporação oferece vantagens energéticas associadas a desempenhos de separação e recuperação atrativos quando comparada aos processos clássicos.

Os experimentos realizados com a membrana de poliamida na concentração de suco de laranja não geraram resultados satisfatórios para a retenção dos componentes acetaldeído, metanol e etanol. Os fluxos de permeação também se apresentaram inferiores a 15 L/h.m<sup>2</sup>. Este fluxo é apresentado na literatura como sendo economicamente viável. É importante ressaltar que os experimentos foram conduzidos como se o sistema fosse de estágio único. Tendo em vista que os PSM operam em estágios múltiplos, deve-se considerar a possibilidade de que estágios operando com concentrações inferiores a 20°Brix poderiam viabilizar o uso desta mesma membrana. Menor concentração no “loop”, menor pressão osmótica e, conseqüentemente, maiores fluxos em estágios prévios. Haveria também a possibilidade de ensaios com diferentes espaçadores promotores de turbulência para minimizar o efeito da polarização de concentração, ou ainda, melhorias no sistema de bombeamento com as devidas ponderações pertinentes à tolerância máxima de pressão suportada pela membrana. Porém, todas as hipóteses seriam interessantes somente se os compostos de aroma de interesse tivessem apresentado retenção satisfatória. Os experimentos permitiram constatar a inviabilidade da aplicação processo de OI nas temperaturas usuais de saída dos sistemas de extração das indústrias retraindo-se os componentes de aroma estudados.

A metodologia aplicada para predição de propriedades de polímeros permitiu a obtenção de dados de entrada requeridos pelo software PERVAP. Esta contribuição viabilizará o emprego do software no estudo de outros sistemas com diferentes membranas poliméricas. É possível concluir que, com a metodologia de cálculo empregada, a competência preditiva do modelo e, conseqüentemente, do software, foi incrementada. Condição altamente desejável e integrante dos objetivos desta tese.

No que concerne ao desempenho do software/modelo, foi possível observar um desvio para simulações do componente de maior quantidade na corrente de alimentação (água). Porém, a característica praticamente constante dos perfis de fluxo não limita o uso desta ferramenta para outros sistemas diluídos. Esta conclusão é fundamentada com base na existência deste efeito também nos estudos experimentais. O modelo empregado não permitiu simulações para verificação do efeito da camada limite no desempenho das separações. Este efeito é desprezado nos cálculos.

Com relação às membranas estudadas, constatou-se que para o objetivo proposto, ou seja, a recuperação do etil butirato a partir de uma mistura binária aquosa, a membrana

de POMS apresentou capacidade seletiva superior. Embora o fluxo total de permeação tenha sido menor, melhores recuperações foram observadas para a POMS. O etil butirato é um produto de alto valor agregado, assim, com base nos dados técnicos, a membrana de POMS seria recomendada como a de melhor desempenho. É importante ressaltar que ponderações econômicas podem ser decisivas no momento da escolha. Neste caso, tópicos de desempenho não são considerados de forma isolada e a possibilidade do uso da membrana de PDMS poderia ser escolhida em detrimento da membrana de POMS.

## **VI.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como tópicos de estudo para trabalhos futuros relacionados à linha de pesquisa abordada neste trabalho, sugerem-se os seguintes itens:

- Avaliação da membrana de poliamida estudada e outras membranas poliméricas objetivando concentração de sucos sob condições de temperatura inferiores às estudadas nesta tese. Estudo com enfoque na obtenção de valores de retenção de aromas superiores aos conseguidos neste trabalho.
- Modelagem do processo de OI com objetivo de desenvolver um simulador e posteriormente avaliar a retenção de aromas diluídos na corrente de alimentação.
- Modelagem e estudo do efeito da camada limite no desempenho de separação de misturas binárias diluídas através da pervaporação. Simultaneamente, avaliação do comportamento dos fluxos de água simulados visando desenvolver a modelagem matemática para este fenômeno.
- Determinar experimentalmente os valores de  $\gamma_{mi}$  e  $\gamma_{mj}$  para posterior comparação com dados simulados obtidos através do PERVAP.
- Integração do software PERVAP ao simulador comercial Aspen Plus para realização de estudos com a pervaporação acoplada a outros processos de separação.

## **CAPÍTULO VII**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ADÃO, L. G. *Tratamento do efluente aquoso do processo de concentração de suco de laranja com recuperação de aromas*. Tese (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 1999, 121 p.

AFONSO, M. D.; JABER, J. O.; MOHSEN, M. S. Brackish groundwater treatment by reverse osmosis in Jordan. *Desalination*, v. 164, p.157-171, 2004.

ALI, S.; BOBLAK, P.; CAPILI, E.; MILIDOVICH, S. *Membrane Separation and Ultrafiltration*: CHE-396 Senior Design. Chicago: Laboratory for Product and Process Design, 1999. 1v.

ALVAREZ, S. et. al. A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple aroma concentrate. *Journal of Food Engineering*, v.46, p.109-125, 2000.

ALVAREZ, S.; RIERA, F. A.; ALVAREZ, R.; COCA, J. Concentration of apple juice by reverse osmosis at laboratory and pilot plant scales. *Industrial & Engineering Chemistry. Research*, v.41, p. 6156-6164, 2002.



ALVAREZ, M. E. T. *Modelagem e simulação do processo de pervaporação na separação de misturas azeotrópicas*. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005, 152 p.

ARAUJO, W. A.; WOLF-MACIEL, M. R. Reverse osmosis concentration of orange juice using spiral wound membranes. *Alimentos e Nutrição*, v. 16, n. 3, p. 213-219, 2005.

ARAUJO, W. A.; WOLF-MACIEL, M. R. Reverse osmosis and ultrafiltration integrated for processing citrus juices. In CD ROM: CONGRESSO ÍBERO-AMERICANO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MEMBRANA-CITEM, 6., Campina Grande, Brasil, 08-11 Julho, 2007.

AZNAR, M.; STRAGEVITCH, L.; D'ÁVILA, S. G. Liquid-Liquid Equilibria: A comparison between original and modified unifac. *Latin America Applied Science*, v. 28, p. 135-138, 1998.

BAKER, R. W.; WIJMANS, J. G.; ATHAYDE, A. L.; DANIELS, R.; LY, J. H.; LE, M. The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 137, p. 159-172, 1997.

BAKER, R. W. *Membrane technology and applications*. Chichester : John Wiley & Sons Ltd., 2004. 538 p.

BASTOS, J. C.; SOARES, M. E.; MEDINA, A. G. Infinite dilution activity coefficients predicted by UNIFAC group contribution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, p. 1269-1277, 1988.

BAUDOT, A.; MARIN, M. Dairy aroma compounds recovery by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 120, p. 207-220, 1996.

BAUDOT, A.; MARIN, M. Pervaporation of aroma compounds: comparison of membrane performance with vapour-liquid equilibria aspects of process improvement. *Trans IChemE*, v. 75, Part C, p. 117-142, 1997.

BAUDOT, A.; MARIN, M. Improved recovery of an ester flavor compound by pervaporation coupled with a flash condensation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 4458-4469, 1999.

BAUSA, J.; MARQUARDT, W. Detailed modeling of stationary and transient mass transfer across pervaporation membranes. *AIChE Journal*, v. 47, p. 1318-1332, 2001.

BEAUMELLE, D.; MARIN, M.; GIBERT, H. Pervaporation of aroma compounds in water-ethanol mixtures: experiments analysis of mass transfer. *Journal of Food Engineering*, v. 16, p. 293-307, 1992.

BECHHOLD H. Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode, *Z. Physik Chem.*, v. 60, p. 257, 1907.

BENGTSSON, E.; TRAGARDH, G.; HALLSTRON, B. Recovery and concentration of apple juice aroma compounds by pervaporation. *Journal of Food Engineering*, v. 10, p. 65-71, 1989.

BENGTSSON, E.; TRAGARDH, G.; HALLSTROM, B. Concentration polarization during enrichment of aroma compounds from a water solution by pervaporation. *Journal of Food Engineering*, v. 19, p. 300-407, 1993.

BICERANO, J. *Prediction of polymer properties*. New York: Marcel Dekker Inc., 2002, 784 p.

BINNING, R. C.; STUCKEY, J. M. *Method of separating hydrocarbons using ethyl cellulose selective membrane*. US Patent n.2958657, nov.1960.

BINNING, R. C.; LEE, R. J.; JENNINGS, J. F.; MARTIN, E. C. Separation of liquid mixtures by permeation. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 53, p. 45-50, 1961a.

BINNING, R. C.; JOHNSTON Jr, W. F. *Aromatic separation process*. US Patent n. 2970106, jan. 1961b.

BINNING, R. C.; JENNINGS, J. F.; MARTIN, E. C. *Process for removing water from organica chemicals*. US Patent n. 3035060, Maio 1962.

BLUME, I.; WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. The separation of dissolved organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 49, p. 253-286, 1990.

BORJESSON, J.; KARLSSON, H. O .E.; TRAGARDH, G. Pervaporation of a model apple juice aroma solution: comparison of membrane performance. *Journal of Membrane Science*, v. 119, p. 229-239, 1996.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; TURCHINI, A.; VALLE, P. D.; TREVISAN, M. Integrated membrane processes for the concentration of tomato juice. *Desalination*, v. 148, p.73-77, 2002.

BRADDOCK, R. J.; SADLER, G. D.; CHEN, C. S. Reverse osmosis concentration of aqueous phase citrus juice essence. *Journal of Food Science*, v.56, n.4, p.1027-1029, 1991.

BRUIN, S.; JONGEN, R. G. Food process engineering: the last 25 years and challenges ahead. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, v. 2, p. 42-81, 2003.

BRUSCHKE, H.; LECHLEIDER, R. Applications of pervaporation processes. In: *Membrane separations short course*. Texas : A&M University : 1993.

BURGARD, D. R. In: ROUSEFF, R. L.; LEAHY, M. .M. *Fruit Flavors*. American Chemical Society, USA, 1995. p. 21-32.

CARELLI, A.; CRAPISTE, G. H.; LOZANO, J. E. Activity coefficients of aroma compounds in model solutions simulating apple juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 39, p. 1636–1640, 1991.

- CASSANO, A.; DRIOLI, E.; GALAVERNA, G.; MARCHELI, R.; DI SILVESTRO, G.; CAGNASSO, P. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. *Journal of Food Engineering*, v. 57, p. 153-163, 2003.
- CASSANO, A.; FIGOLI, A.; TAGARELLI, A.; SINDONA, G.; DRIOLI, E. Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice. *Desalination*, v. 189, p. 21-30, 2006.
- CASSANO, A.; CONIDI, C.; TIMPONE, R.; D'AVELLA, M.; DRIOLI, E. A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice. *Journal of Food Engineering*, v. 80, p. 914-921, 2007.
- CHEN, F. R.; CHEN, H. F. A diffusion model of the pervaporation separation of ethylene glycol-water mixtures through crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 139, p.201-209, 1998.
- CHERYAN, M. *Ultrafiltration Handbook*. Lancaster : Technomic Press, 1986. 374 p.
- CHERYAN, M.; NICHOLS, D. J. Modelling of membrane processes. In: THORNE, S. *Mathematical modelling of food processing operations*. Essex : Elsevier Science, 1992. p 49-98.
- CHOU, F.; WILEY, R.C.; SCHLIMME, D.V. Reverse osmosis and flavor retention in apple juice concentration. *Journal of Food Science*, v. 56, n. 2, p. 484-487, 1991.
- DATTA, R.; FRIES, L.; WILDMAN, G. T. Concentration of Antibiotics by Reverse Osmosis. *Biotechnology and Bioengineering*, v.(19), p. 1419-1429, 1977.
- DJOJOPUTRO, H.; ISMADJI, S. Density and viscosity correlation for several common fragrance and flavors esters. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 50, p. 727-731, 2005.
- DJEBBAR, M. K.; NGUYEN, Q. T.; CLÉMENT, R.; GERMAIN, Y. Pervaporation of aqueous ester solutions through hydrophobic poly(ether-block-amide) copolymer membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 146, p. 125-133, 1998.
- DOOLITTLE, A.K. Studies in Newtonian Flow: II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space. *Journal of Applied Physics*, v.22, p.1471-1475, 1951.
- DRIOLI, E. Membranology: an interdisciplinary science. *Russian Chemical Bulletin*, v. 42, n. 5, p. 777-790, 1993.
- DRIOLI, E. *A report on membrane activities in Europe and Israel*. Disponível em: < [www.itm.cnr.it/Report.PDF](http://www.itm.cnr.it/Report.PDF)> . Acesso em: 01 Jun. 2007.
- DULLIEN, F.A.L. Predictive Equations for Self-Diffusion in Liquids: a Different Approach, *AIChE J.*, v. 18, p. 62-70, 1972.

EPA (Environmental Protection Agency) Capsule Report. *Reverse Osmosis*. Washington DC: EPA, 1996. 1v EPA/625/R-96/009.

FERRY, J. D. Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration, *Chemical Reviews*, v. 18, p. 373, 1936.

FERRY, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons Inc, 1980. p.277.

FIGOLI, A.; DONATO, L.; CARNEVALE, R.; TUNDIS, R.; STATTI, G. A.; MENICHINI, F. Bergamot essential oil extraction by pervaporation. *Desalination*, v. 193, p. 160-165, 2006.

FLORY, P.J. Principles of Polymer Chemistry, New York: Cornell University Press, 1953.

FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, Amsterdam: Elsevier, 1977.

FREDENSLUND, A., JONES, R.L., PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution Estimation Of Activity Coefficients In Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p.1086-1099, 1975.

FRITZ, L.; HOFMANN, D. Behaviour of water/ethanol mixtures in the interfacial region of different polysiloxane membranes – a molecular dynamics simulation study. *Polymer*, v. 39, n.12, p. 2531-2536, 1998.

GAETA, S. N. *Recovery water and auxiliary chemicals from effluents of textile industry*. In: WORKSHOP ON MEMBRANE SEPARATION PROCESSES, Rio de Janeiro, Brasil, 03-08 Maio, p.324-333, 1992.

GEKAS, V.; BARALLA, G.; FLORES, V. Application of membrane technology in the food industry. *Food Science and Technology International*, v. 4, n. 5, p. 311-328, 1998.

GHIDOSSO, R.; VEYRET, D.; MOULIN, P. Computacional fluid dynamics applied to membranes: state of the art and opportunities. *Chemical Engineering and Processing*, v. 45, p. 437-454, 2006.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. *Critical review in food science and nutrition*, v. 40, n. 2, p. 91-157, 2000.

GLATER, J. The early history of reverse osmosis membrane development. *Desalination*, v. 117, p. 297-309, 1998.

GREF, R., NGUYEN, Q. T., NEEL, J. Influence of membrane properties on system performances in pervaporation under concentration polarisation regime. *Separation Science and Technology*, v. 27, n.4, p. 467-491, 1992.

HABERT, C. A.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. *Escola Piloto em Engenharia Química: Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro : COPPE/UFRJ, 2003. Apostila.

HAFSI, M. M. M.; BOUGHRIBA, A. Five years experience in reverse osmosis plant optimization performances in Morocco. *Desalination*, v.153, p.227, 2002.

- HAWARD, R.N. Occupied Volume of Liquids and Polymers. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol Chem.*, C4(2), p.191-242, 1970.
- HIGH, M.S.; DANNER, R.P. A Group Contribution Equation of State for Polymer Solutions. *Fluid Phase Equilibria*, v.53, p.323, 1989.
- HONG, S.U. Molecular diffusion of organic solvents in multicomponent polymer materials, The Pennsylvania State University, 1994. Tese (Doutorado).
- HONG, S.U. Prediction of Polymer/Solvent Diffusion Behavior Using Free-Volume Theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, p.2536-2544, 1995.
- HOWELL, J. A. Future research and developments in the membrane field. *Desalination*, v. 144, p.127-131, 2002.
- HUANG, R.Y.M. *Pervaporation Membrane Separation Processes*. Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., 1991, 549p.
- JARARATANANON, R.; SAMPRANPIBOON, P.; UTTAP, D.; HUANG, R.Y.M. Pervaporation separation and mass transport of etilbutanoate solution by polyether block amide (PEBA) membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 210, p. 389-409, 2002.
- JESUS, D.F.; LEITE, M.F.; MODESTA, R.D.; MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C. Avaliação da qualidade do suco de laranja concentrado por osmose inversa. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MEMBRANAS /CITEM/, 4., Florianópolis, 2003. 1v.
- JIAO, B.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of Food Engineering*, v. 63, p. 303-324, 2004.
- JOHNSON, J. R.; BRADDOCK, R. J.; CHEN, C. S. Flavor losses in orange juice during ultrafiltration and subsequent evaporation. *Journal of Food Science*, v.61, n.3, p. 540-543, 1996.
- KANE, L.; BRADDOCK, R. J.; SIMS, C. A.; MATTHEWS, R. F. Lemon juice aroma concentration by reverse osmosis. *Journal of Food Science*, v. 60, n. 1, p. 190-194, 1995.
- KARAKULSKI, K.; GRYTA, M.; MORAWSKI, A. W. Pilot plant studies on the removal of trihalomethanes by composite reverse osmosis membranes. *Desalination*, v.140, p.227-234, 2001.
- KARLSSON, H. O. E.; TRAGARDH, G. Pervaporation of dilute organic-waters mixtures. A literature review on modelling studies and applications to aroma compound recovery. *Journal of Membrane Science*, v. 76, p. 121-146, 1993.
- KARLSSON, H. O. E., LOUREIRO, S., TRAGARDH, G. Aroma compound recovery with pervaporation - temperature effects during pervaporation of a muscat wine. *Journal of Food Engineering*, v. 26, p. 177-191, 1995.

KARLSSON, H. O .E.; TRAGARDH, G. Aroma recovery during beverage processing. *Journal of Food Engineering*, v. 34, p. 159-178, 1997.

KHAMRUI, K.; PAL, D. Application of reverse osmosis for concentration of kinnow mandarin juice. *Journal of Food Science and Technology*, v. 39, n. 3, p. 310-312, 2002.

KIM, S.S.; CHANG, N.H.; GHIM, Y.S. Separation of fructose and glucose by reverse osmosis. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 24, p. 409-412, 1985.

KIMBALL, D. A. *Citrus processing: A complete guide*. Gaithersburg: Aspen publishers, 1999. 450 p.

KOBER, P.A. Pervaporation, perstillation e percrystallization. *Journal of the America Chemical Society*, v. 39, n. 5, p. 944-948, 1917.

KOBER, P.A. Pervaporation, perstillation e percrystallization. *Journal of Membrane Science*, v. 100, p. 61-64, 1995.

KOLF , W. J.; BERK, H. T. The Artificial Kidney: A Dialyzer with Great Area. *Acta Med. Scand.*, v.117, p. 121, 1944.

KOSEOGLU S. S.; LAWHON J. T.; LUSAS E. W. Use of membranes in citrus juice processing. *Food Technology*, v. 44, n. 12, p. 90-97, 1990a.

KOSEOBLU, S. S.; LAWHON, J. T.; LUSAS, E. W. Membrane processing of crude vegetable oils: pilot plant scale removal os solvent form oil miscellas. *Journal of the American Oil Chemist' Society*, v. 67, n. 5, p. 315-322, 1990b.

KOSEOGLU, S. S., ENGELGAU, D. E. Membrane applicatios and research in the edible oil industry: an assesssment. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 67, n. 4, p. 239-249, 1990.

KUJAWSKI, W. Pervaporative removal of organics from water using hydrophobic membranes: binary mixtures. *Separation Science and Technology*, v. 35, n. 1, p. 89-108, 2000.

LEE, B. C.; DANNER, R. P. Prediction of Polymer-Solvent Phase Equilibrium by a Modified Group-Contribution EOS, *AIChE Journal*, v. 42, n. 3, p. 837-849, 1996.

LIPNIZKI, F.; HAUSMANN, S.; TEN, P.; FIELD, R. W.; LAUFENBERG, G. Organophilic pervaporation: prospects and performance. *Chemical Engineering Journal*, v.73, p. 113-129, 1999.

LIPNIZKI, F.; OLSSON, J.; TRAGARDH, G. Scale-up of pervaporation for recovery of natural aroma compounds in the food industry Part. 1: simulation and performance. *Journal of Food Engineering*, v. 54, p. 183-195, 2002a.

LIPNIZKI, F.; OLSSON, J.; TRAGARDH, G. Scale-up of pervaporation for recovery of natural aroma compounds in the food industry Part.2 optimisation and integration. *Journal of Food Engineering*, v. 54, p. 197-205, 2002b.

LOPEZ, M.; ALVAREZ, S.; RIERA, F. A.; ALVAREZ, R. Production of Low Alcohol Content Apple Cider by Reverse Osmosis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. 41, p. 6600-6606, 2002.

LOZANO, J. E. *Fruit Manufacturing*: scientific basis, engineering properties, and deteriorative reactions of technological importance. New York : Springer Science, 2006. 230p.

MAGNUSSEN, T. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 20, p. 331-339, 1981.

MALDONADO, J. *Membranas e processos de separação*. Rio de Janeiro : Instituto Nacional de Tecnologia, 1991. 91 p.

MANJUAN, S.; HWANG, S. T. Recovery of key aroma components from real flavor concentrates by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 279, p. 86-93, 2006.

MARSHALL, S. C. The reverse osmosis process. *The Australian Journal of Dairy Technology*, p.86-87, 1985a.

MARSHALL, S. C. Reverse osmosis plant operation. *The Australian Journal of Dairy Technology*, p.88-90, 1985b.

MARTINS, J. V. B. Perspectivas de desenvolvimento no Brasil de alguns polímeros especiais. Rio de Janeiro, 1987, 40 p. (Relatório de consultoria da comissão de novos materiais). **apud** MALDONADO, J. *Membranas e processos de separação*. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 1991. 91 p.

MEDINA, B. G.; GARCIA III, A. Concentration of orange juice by reverse osmosis. *Journal of Food Process Engineering*. v.10, p. 217-229, 1988.

MERSON, R. L.; MORGAN, A. I. Juice Concentration by reverse osmosis. *Food Technology*. v. 22, n. 5, p. 631-634, 1968. **apud** JIAO, B.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of Food Engineering*. v. 63, p. 303-324, 2004.

MICHAELS, A. S. Effects of feed-side solute polarisation on pervaporative stripping of volatile organic solutes from dilute aqueous solution: A generalized analytical treatment, *Journal of Membrane Science*, v. 101, p. 117-126, 1995.

MOHAMMADI, T.; AROUJALIAN, A.; BAKHSHI, A. Pervaporation of dilute alcoholic mixtures using PDMS membrane, *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 1875-1880, 2005.

MOSHONAS, M. G., SHAW, P. E. Quantitative analysis of orange juice flavor volatiles by direct injection gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 35, p. 161-165, 1987.

MOSHONAS, M. G., SHAW, P. E. Flavor evaluation of concentrated aqueous orange essences. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 38, p. 2181-2184, 1990.

MOSHONAS, M. G., SHAW, P. E. Quantitative determination of 46 volatile constituents in fresh, unpasteurized orange juices using dynamic headspace gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 42, p. 1525-1528, 1994.

MORGAN, A. I.; LOWE, E.; MERSON, R. L.; DURKEE, E. L. Reverse Osmosis. *Food Technology*. v.19, n.1, p.52-54, 1965.

MULDER, M. *Basic principles of membrane technology*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1996. 564 p.

NAGY, S., CHEN, C. S., SHAW, P. E. *Fruit juice processing technology*. Auburndale, FLA : Agscience, 1993. 1v.

NEVES, M. F.; JANK, M. S. *Perspectivas da cadeia produtiva da laranja no Brasil: A agenda 2015-versão final*. São Paulo: PENZA (Programa de Estudos dos Negócios do Sistema Agroindustrial), 2006. Relatório.

NISPEROS-CARRIEDO, M. O.; SHAW, P. E. Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.38, p. 1048-1052, 1990.

OJHA, N. D., SINGH, K. S., TRACI, P. Separation processes in flavor manufacturing. In: SINGH, R. K., RIZVI, S. S. H. *Bioseparation processes in foods*. New York : Marcel Dekker Inc., 1995. p. 417-426.

OLLE, D.; BARON, A.; LOZANO, Y. F.; SZNAPER, C.; BAUMES, R.; BAYONOVE, C.; BROLLOUET, J. M. Microfiltration and reverse osmosis affect recovery of mango puree flavor compounds. *Journal of Food Science*, v. 62, n. 6, p. 1116-1119, 1997.

OLSSON, J., TRAGARDH, G. Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds. *Journal of Food Engineering*, v. 39, p. 107-115, 1999.

OLSSON, J.; TRAGARDH, G. Pervaporation of volatile organic compounds from water: II influence of permeate pressure on partial fluxes. *Journal of Membrane Science*, v. 186, p. 239-247, 2001a.

OLSSON, J.; TRAGARDH, G.; TRAGARDH, C. Pervaporation of volatile organic compounds from water: I influence of permeate pressure on selectivity. *Journal of Membrane Science*, v. 187, p. 23-37, 2001b.

OSMONICS, *General Information: Element Test Unit Model 4040*. Vista: Osmonics Desal, 2002, 8 p. Manual de Operação.

PAULSON, J. D.; WILSON, R. L.; SPATZ, D. D. *Reverse osmosis and ultrafiltration applied to the processing of fruit juices*. In: SOURIRAJAN, S.; MATSUURA, T. *Reverse osmosis and ultrafiltration*. Washington : America Chemical Society, 1985. p. 325-344.



- PATERSON, R. *Present applications and future prospects for ceramic membrane technology*. In: WORKSHOP ON MEMBRANE SEPARATION PROCESSES, Rio de Janeiro, Brasil, 03-08 Maio, p.87-116, 1992.
- PENG, M.; VANE, L. M.; LIU, X. L. Recent advances in VOC's removal from water by pervaporation. *Journal of Hazardous Materials*, v.98B, p. 69-90, 2003.
- PEREIRA, C.C.; HABERT, A.C.; NOBREGA, R.; BORGES, C .P. New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process. *Journal of Membrane Science*, v. 138, p. 227-235, 1998.
- PEREIRA, C. C.; RUFINO, J.R.M.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R.; CABRAL, L. M. C., BORGES, L. Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation. *Journal of Food Engineering*, v. 66, p. 77-87, 2005.
- PEREIRA, C. C.; RIBEIRO, A .C., NOBREGA, R., BORGES, C. P. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. *Journal of Membrane Science*, v. 274, p. 1-23, 2006.
- PERRY, R. H.; GREEN D. W.; MALONEY J. O. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7ed. New York : McGraw Hill, 1999. 2640 p.
- PERI, C.; BATTISTI, P.; SETTI, D. Solute transport and permeability characteristics of reverse osmosis membranes. *Food Science and Technology*, v. 6, p. 127-132, 1973.
- POLYINFO. *Polymer database*. Disponível em:  
<[http://polymer.nims.go.jp/polyinfo\\_top\\_eng.htm](http://polymer.nims.go.jp/polyinfo_top_eng.htm)>. Acesso em: 05 jan. 2007
- QUINN, L. Reverse osmosis systems in military or emergency operations. *Desalination*, v. 113, p. 297-301, 1997.
- RAJAGOPALAN, N.; CHERYAN, M.; MATSUURA, T. Recovery of diacetyl by pervaporation. *Biotechnology Techniques*, v. 8, n. 12, p. 869-872, 1994.
- RAJAGOPALAN, N.; CHERYAN, M. Pervaporation of grape juice aroma. *Journal of Membrane Science*, v. 104, p. 243-250, 1995.
- RAMTEKE, R. S.; EIPESON, W .E.; PATWARDHAN, M. V. Behaviour of aroma volatiles during the evaporative concentration of some tropical fruit juices and pulps. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 50, p. 399-405, 1990.
- RAMTEKE, R. S.; SINGH, N. I.; REKHA, M. N.; EIPESON, W. E. Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation. *Journal of Food Science and Technology*, v. 30, n. 6, p. 391-402.
- REDD, J.; HENDRIX, D.; HENDRIX Jr, C. *Quality control manual for citrus processing plants*, Auburndale: Agscience, 1986. v. 1. 250 p.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. *The Properties of Gases & Liquids*. New York : McGraw-Hill, 1987. 741p.

- REKTOR, A.; KOZAK, A.; VATAI, G.; BEKASSY-MOLNAR; E. Pilot plant RO filtration of grape fruit. *Separation and Purification Technology*, doi: 10.1016/j.seppur.2006.07.007, 2006.
- RODRIGUES, R. B.; MENEZES, H. C.; CABRAL, L. M. C.; DORNIER, M., RIOS, G. M.; REYNES, M. Evaluation of reverse osmosis and osmotic evaporation to concentrate camu-camu juice (*Myrciaria dubia*). *Journal of Food Engineering*, v.63, p. 97-102, 2004.
- RODGERS, P.A. Pressure-Volume-Temperature Relationships for polymeric Liquids: A Review of Equations of State and Their Characteristic Parameters for 56 Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 48, p. 1061-1080, 1993.
- SÁ, I.R.; CABRAL, L. M .C.; MATTA, V. M. Concentração de suco de abacaxi através dos processos com membranas. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 6, n. 1, p. 53-62, 2003.
- SAGEHASHI, M.; NOMURA, T.; SHISHIDO, H.; SAKODA, A. Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass-superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution. *Bioresource Technology*, v.98, p. 2018-2026, 2007.
- SAMPRANPIBOON, P., JIRARATANANON, R., UTTAPAP, D., FENG, X., HUANG, R.Y.M. Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranas. *Journal of Membrane Science*, v. 174, p. 55-65, 2000.
- SANTOYO, A. B.; CARRASCO, G. J. L.; GOMES, E. G.; MARTÍN, M. F.M; MONTESINOS, A. M. H. Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater. *Desalination*, v. 155, p.101-108, 2003.
- SANTOYO, A. B.; CARRASCO, G. J. L.; GOMES, E. G.; MARTÍN, M. F.M; MONTESINOS, A. M. H. Spiral wound membrane reverse osmosis and treatment of industrial effluents. *Desalination*, v. 160, p. 151-158, 2004.
- SCHAFER, T.; ANDREAS, H.; CRESPO, J. G. Sorption of aroma compounds in poly(octylmethylsiloxane) POMS. *Journal of Membrane Science*, v. 254, p. 259-265, 2005.
- SCHAFER, T.; CRESPO, J. G. Study and optimization of the hydrodynamic upstream conditions during recovery of a complex aroma profile by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, doi: 10.016/j.membsci.2007.05.034, 2007.
- SHAO, P.; HUANG, R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v. 287, p. 162-179, 2007.
- SHAW, P. E.; BUSLIG, B. S.; MOSHONAS, M. G. Classification of commercial orange juice types by pattern recognition involving volatile constituents quantified by gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 41, p. 809-813, 1993.
- SHEPHERD, A.; HABERT, A. C.; BORGES, C. P. Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation. *Desalination*, v. 148, p. 111-114, 2002.

- SHEU, M. J.; WILEY, R. C. Preconcentration of Apple Juice by Reverse Osmosis. *Journal of Food Science*, v. 48, p.422-429, 1983.
- SHORT, J. Membrane separation in food processing. In: SINGH, R.K., RIZVI, S.S.H., *Bioseparation Processes in Foods*. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 1995. p.333-349.
- SILVA, F. T.; JARDINE, J. G.; MATTA, V. M. Concentração de Suco de Laranja (Citrus Sinensis) por osmose inversa. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.18, n.1, p.99-104, 1998.
- SINGH, R.P.; HELDMAN, D. R. *Introduction to Food Engineering*. London: Academic Press, 2001. p. 529-556.
- SONG, K. H.; LEE, K. R.; RIM, J. M. Recovery of volatile organic flavor compounds by pervaporation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 37, n. 1, p. 82-88, 2004.
- SOUCHON, I.; PIERRE, F. X.; ATHES-DUTOIR, V.; MARIN, M. Pervaporation as a deodorization process applied to food industry effluents: recovery and valorisation of aroma compounds from cauliflower blanching water. *Desalination*, v. 148, p. 79-85, 2002.
- STRATHMANN, H. *Economic assessment of membrane processes*. In: WORKSHOP ON MEMBRANE SEPARATION PROCESSES, Rio de Janeiro, Brasil, 03-08 Maio, p.1-19, 1992.
- STRATHMANN, H. Membrane separation processes: current relevance and future opportunities. *AIChE Journal*, v. 47, n. 5, p. 1077-1087, 2001.
- SUK, D. E.; MATSUURA, T. Membrane-based hybrid processes: a review. *Separation Science and Technology*, v. 41, n. 4, p. 595-626, 2006.
- TEN, P. K.; FIELD, R. W. Organophilic pervaporation: an engineering science analysis of component transport and the classification of behavior with reference to the effect of permeate pressure, *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 1425-1445, 2000.
- THAKUR, V.; GUPTA, D. K. D. Studies of the clarification and concentration of beetroot juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 30, p. 194-207, 2006.
- THE FREEDONIA GROUP. Aromas, especiarias e realçadores de sabor: os grandes nomes do setor. *Aditivos e Ingredientes*, n. 30, p. 54-62, 2004.
- TETRA PAK PROCESSING SYSTEMS AB. *The Orange Book*. Lund : Pyramid Communication AB, 1998. 201p.
- TRIFUNOVIC, O.; LIPNIZKI, F.; TRAGARDH, G. The influence of process parameters on aroma recovery by hydrophobic pervaporation. *Desalination*, v. 189, p. 1-12, 2006.
- ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, v. 47, p. 2217-2262, 2006.

VANDANJON, L.; CROS, S.; JAOUEN, P.; QUÉMÉNEUR, F.; BORSEAU, P. Recovery by nanofiltration and reverse osmosis of marine flavours from seafood cooking waters. *Desalination*, v. 144, p. 379-385, 2002.

VAN KREVELEN, D. W. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Amsterdam : Elsevier Science , 1990. 875 p.

VAN KREVELEN, D. W. Group contribution techniques for correlating polymer properties and chemical structure. In: BICERANO, J. *Computacional modeling of polymers*. New York : Marcel Dekker, 1992. p. 55-123.

VANE, L. M. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 80, p. 603-629, 2005.

VOGEL, H. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz auf die Viskosität von Flüssigkeiten. *Z. Phys.*, v.22, p.645-646, 1921.

VOUTSAS, E. S., ANDREOU, C. I., THEODOROU, D.G., TASSIOS, D.P. Prediction of infinite dilution volatilities fo aroma compounds in water. *Food Engineering and Physical Properties*, v. 66, p. 447-452, 2001.

VRENTAS, J. S., DUDA, J. L. Diffusion in Polymer-Solvent Systems I. Re-examination of the Free-Volume Theory. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, v. 15, p. 403-416, 1977.

VRENTAS, J. S., DUDA, J. L. Molecular Diffusion in Polymer Solutions. *AIChE J.*, v. 25, n.1, p. 1-24, 1979.

WAGNER, J. *Membrane Filtration Handbook: Practical Tips and Hints*. Minnetonka : Osmonics Inc., 2001. 127 p.

WALAS, S. M. *Phase equilibria in chemical engineering*. Boston: Butterworth publishers, 1985. 671 p.

WANG, B.G.; YAMAGUCHI, T.; NAKAO, S. Prediction of solvent solubility, diffusivity and permeability in glassy polymeric membranes, *Polymer*, v.42, p.5225-5232, 2001.

WESTHOFF, G. M.; JONGSMA, T.; HANSEN, P.; MARTENS,M. *Process for concentrating fruit and vegetable juices, and concentrates thereby obtained*. US n. 20050276899, 15/12/2005.

WHITE, L.S. Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes. *Journal of Membrane Science*, v. 286, p. 26-35, 2006.

WIJMANS, J. G.; BAKER, R. W. The solution-difusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, v. 107, p. 1-21, 1995.

WINDHOLZ, M.; BLUMETTI, R. F.; OTTERBEIN, E. S. *The Merck Index*. Rahway: Merck, 1983. p. 6, 34, 547, 853.

WILKE, C. R., CHANG P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.*, v. 1, p.264-270. 1955.

WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R.F.; FERRY, J. D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, v.77, p. 3701-3707, 1955.

WILLIAMS, M. E.; BHATTACHARYYA, D.; RAY, R. J., McCRAY, S. B. Selected applications of reverse osmosis. In: HO, W.S.W.; SIRKAR, K.K. *Membrane Handbook*. New York : Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 312–354.

WILLEMSSEN, J. H. A.; DIJKINK, B. H.; TOGTEMA, A. Organophilic pervaporation for aroma isolation – industrial and commercial prospects. *Membrane Technology*, v. 2, p. 5-10, 2004.

WILLEMSSEN, J.H.A. Flavour isolation by pervaporation: from volatile technique to full-scale application. *Fruit Processing*, p. 298-301, 2005.

WORLEY, N. Reverse osmosis plant. *Chemistry and Industry*, p. 352-357, 1970.

ZHANG, S., DRIOLI, E. Pervaporation membranes. *Separation Science and Technology*, v. 30, n. 1, p. 1-31, 1995.

ZSIGMONDY R.; BACHMANN, W. Uber Neue Filter, *Z. Anorg. Chem.* 103, p. 119, 1918.